

Rodrigo Pereira Rocha

**TEMPO DE RELAXAÇÃO EM  
SISTEMAS MOLECULARES DESORDENADOS**

Tese submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Figueiredo (UFSC)

Coorientador: Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)

Florianópolis, Santa Catarina

Agosto de 2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Rocha, Rodrigo Pereira

Tempo de Relaxação em Sistemas Moleculares Desordenados  
/ Rodrigo Pereira Rocha ; orientador, Wagner Figueiredo ;  
coorientador, José Arruda de Oliveira Freire. -  
Florianópolis, SC, 2015.

108 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.  
Programa de Pós-Graduação em Física.

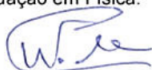
Inclui referências

1. Física. 2. Tempo de Relaxação. 3. Sistemas  
Desordenados. 4. Mecânica Estatística Fora do Equilíbrio. 5.  
Localização de Anderson. I. Figueiredo, Wagner. II. Freire,  
José Arruda de Oliveira. III. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV.  
Título.

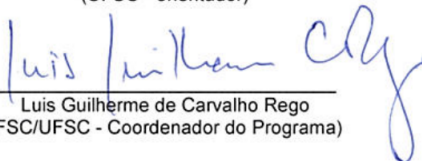
## TEMPO DE RELAXAÇÃO EM SISTEMAS MOLECULARES DESORDENADOS

**Rodrigo Pereira Rocha**

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOCTOR EM FÍSICA**, na área de concentração **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



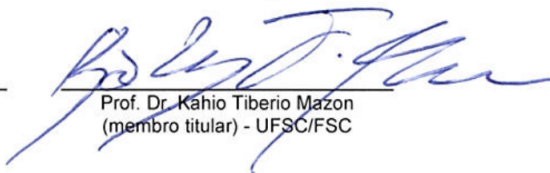
Prof. Dr. Wagner Figueiredo  
(UFSC - orientador)



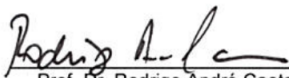
Luis Guilherme de Carvalho Rego  
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)



Prof. Dr. Wagner Figueiredo  
(UFSC - Presidente)



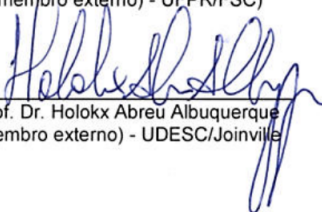
Prof. Dr. Kahio Tiberio Mazon  
(membro titular) - UFSC/FSC



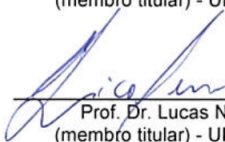
Prof. Dr. Rodrigo André Caetano  
(membro externo) - UFPR/FSC



Prof. Dr. Nilton da Silva Branco  
(membro titular) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Holokx Abreu Albuquerque  
(membro externo) - UDESC/Joinville



Prof. Dr. Lucas Nicolao  
(membro titular) - UFSC/FSC



*Quando um companheiro morre assim, a sua morte ainda parece um ato que está na ordem normal do ofício. [...] A vida nos separa talvez dos companheiros, e nos impede de pensar muito nisso. Eles estão em algum lugar, não se sabe bem onde, silenciosos e esquecidos, mas tão fiéis! E se cruzamos seus caminhos, eles nos sacodem pelos ombros com belos lampejos de alegria. Sim, nós temos o hábito de esperar... Mas pouco a pouco descobrimos que não ouviremos nunca mais o riso claro daquele companheiro; descobrimos que aquele jardim está fechado para sempre. Então começa nosso verdadeiro luto, que não é desesperado, mas um pouco amargo. Nada, jamais, na verdade, substituirá o companheiro perdido. Nada vale o tesouro de tantas recordações comuns, de tantas horas más vividas juntos, de tantas desavenças, de tantas reconciliações, de tantos impulsos afetivos. Não se reconstroem essas amizades. Seria inútil plantar um carvalho na esperança de ter, em breve, o abrigo de suas folhas. [...] A grandeza de uma profissão é talvez, antes de tudo, unir os homens; só há um luxo verdadeiro, o das relações humanas.*

Antoine de Saint-Exupéry — Terra dos Homens

Aos meus entes queridos que repousam em paz (*in memoriam*)  
minha irmã Alanna Souto Rocha, minhas avós Geracina Aparecida de Oliveira Pereira e Vani Rocha de Carvalho, e meus avôs Antônio Pereira e Moacir Lino Rocha.  
Meu profundo carinho e amor.



## Agradecimentos

A minha aproximação com a física remonta à infância. Ainda menino escutava conversas sobre *big bang*, estrelas de nêutrons, partículas elementares etc., entre meu pai Moacir Sérgio Souto Rocha e meu irmão Sérgio Souto Rocha (Físico). Aquelas conversas exigiam bastante da minha imaginação e despertaram meu interesse por física. Sou muito grato pela educação que recebi dos meus pais e pela influência positiva do meu irmão na escolha da minha profissão.

Gostaria de agradecer profundamente o Professor Wagner Figueiredo, pela confiança em mim depositada e pela orientação. O Professor José Arruda Freire propôs o tema desta Tese e foi meu coorientador. A sua amizade é um presente muito especial, seja no aspecto acadêmico quanto no aspecto espiritual.

Durante o estágio sanduíche em Padova - Itália, no período de Fev/2014 a Fev/2015, fui acolhido de forma bastante atenciosa pelo Professor Amos Maritan, que proporcionou um ambiente de trabalho prazeroso e descontraído. Guardo belas recordações dos amigos Italianos, em especial *mio fratello* Jacopo Grilli *per le interminabili discussioni sulla questione dei generi e per “non uccidere il Galo nella prima notte”*, ao *hermano* Samir Suweis *che mi ha fatto conoscere la bellezza dell’arte e della vita*, ao Matteo Adorisio *per aver presentato il Pantanal Italiano e condividere belle camminate*, ao Fabio e a Francesca *per l’amicizia e per le belle arrampicate sui i dolomiti*, ao Giacomo e ao Roberto *per farmi portare la cucina Italiana a Brasile*. Agradeço o amigo Federico Andreatta, que interpretou no

piano a música que compus no violão em homenagem póstuma a minha irmã Alanna Souto Rocha (*in memoriam*).

Agradeço o amor dos meus pais Moacir Sérgio e Cleide Pereira, dos meus irmãos José Leonardo Pereira Rocha, Sérgio Souto Rocha e Vanderlei Valim Vieira. Agradeço o carinho dos meus familiares, em especial, a Khiomara Khémeli, o Paulo Cesar de Moraes e o meu sobrinho Matheus Rocha dos Santos.

Agradeço a companhia dos amigos(as): Túlio Eduardo Restrepo, Ailton Da Silva Ferreira, Antonio Marcos Machado, Professor Valderes Drago, Bianca Marcelino, Francisco Soares, Germano Viegas, Felipe Wielewski do Carmo, Felipe Gontijo, Juan Camilo Macias Ramirez, Marcelo Salvador, Daniel Salvador, Robson Lourenço Cavalcante, Cristian Faig, Leonardo Berlim Schneider, João Cardoso, Silvia Alejandra Sotelo López, Joniel Carlos Francisco Alves Santos, Cleber Fabiano do Nascimento Marchiori...

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro através das bolsas de estudo: Doutorado Demanda Social e PDSE (Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior) processo No. 12742/13 – 9.



## Resumo

A presente Tese tem como objetivo investigar o efeito da desordem energética no processo de relaxação térmica (equilíbrio térmico) em materiais moleculares desordenados onde o transporte de carga ocorre através do processo de *hopping* ativado termicamente. O transporte de carga é modelado através de uma equação mestra que, fundamentalmente, consiste em um sistema de equações diferenciais lineares acopladas para as probabilidades de ocupação eletrônica dos orbitais moleculares, cuja matriz estocástica de taxas  $W$  do sistema linear é responsável pelos aspectos dinâmicos e, portanto, do processo de relaxação térmica. Mostra-se que o modelo de *hopping*, baseado em uma equação mestra, é equivalente ao modelo de Anderson (em tempo imaginário) da Matéria Condensada, com a marcante presença de correlação de curto alcance nos elementos diagonais, ausente no modelo de Anderson original. O tempo característico para uma excitação inicial (fora do equilíbrio) atingir o equilíbrio termodinâmico, o tempo de relaxação, é determinado analiticamente em uma dimensão para qualquer distribuição de energia e para qualquer taxa de *hopping* entre primeiros vizinhos. Prova-se que o autovetor associado ao autovalor de relaxação é espacialmente estendido, e isso implica que o tempo de relaxação é universal, isto é, independente da condição inicial fora de equilíbrio. Expressões explícitas para o tempo de relaxação são fornecidas para as distribuições Gaussiana e exponencial e para as taxas de *hopping* simétrica e de Miller-Abrahams. O efeito da desordem energética no espectro e

nos autovetores da matriz estocástica de taxas,  $W$ , é investigado analiticamente através de um cálculo perturbativo e também via diagonalização numérica.

**Palavras-chave:** Tempo de Relaxação, Mecânica Estatística Fora do Equilíbrio, Localização de Anderson

## Abstract

This Thesis aims to investigate the effect of energetic disorder on the relaxation process (thermalization process) in disordered molecular materials where the electronic transport happens through thermally activated hopping. The charge transport is modeled by a master equation which, fundamentally, is a system of coupled linear differential equations for the electronic occupation of molecular orbitals, whose stochastic rate matrix of the linear system,  $W$ , determines all dynamical processes and therefore the thermal relaxation. It is shown that the hopping model, based on a master equation, is equivalent to an Anderson model in imaginary time, with marked presence of short range correlations in the diagonal elements, absent in the original Anderson model. The characteristic time for an initial out-of-equilibrium excitation to reach the thermodynamic equilibrium, the relaxation time, is determined analytically in one dimension for any energetic distribution and for any hopping rate between nearest neighbors. It has been shown that the eigenvector associated with the relaxation eigenvalue is extended, and it implies that the relaxation time is universal, that is, it is independent of the initial out-of-equilibrium distribution. Explicit expressions for the relaxation time are provided for the Gaussian and exponential distributions and for the symmetric and Miller-Abrahams hopping rates. The effect of energetic disorder on the spectrum and eigenvectors of the stochastic rate matrix,  $W$ , is analytically investigated through a perturbative calculation and also via

numerical diagonalization.

**Keywords:** Relaxation Time, Non-Equilibrium Statistical Mechanics, Anderson Localization

## Lista de Figuras

- 2.1. Representação pictórica do transporte via *hopping* em um sistema desordenado bidimensional na visão do modelo de Anderson. O elétron pode tunelar entre barreiras de potencial (com energia aleatória) entre sítios primeiros vizinhos (flecha vermelha). A extensão espacial (localizada) das funções de onda é ilustrada logo abaixo das barreiras de potencial, nos círculos em cor cinza. Nesse exemplo a extensão espacial das funções de onda é a mesma para todos os sítios. A integral de transferência (termo de *hopping* ou tunelamento) nesse caso é constante, ou seja,  $J_{ij} = J$ . Fonte: Ad Legendijk et. al. [17]. . . . . 37

2.2. Evolução temporal da função de onda, Eq. (2.3), de um estado inicial localizado para um sistema 2D, de acordo com o Hamiltoniano (2.2) e para diversos níveis de desordem da distribuição uniforme. As três escalas de cores correspondem a $ \psi(\mathbf{r})  > 0.0005$ (cinza claro), $ \psi(\mathbf{r})  > 0.0010$ (cinza escuro) e $ \psi(\mathbf{r})  > 0.0050$ (preto). As imagens correspondem aos instantes $t = 100, 500$ e $900$ (de cima para baixo) em unidades de $\hbar/J$ com $J = 1$ . A rede quadrada possui $N = 512 \times 512$ sítios. Nesse exemplo, para pequenos valores de desordem, $W = 2$ , a função de onda se difunde no espaço e $\langle r^2 \rangle = 2Dt$ , onde $D$ é o coeficiente de difusão. Para $W = 6$ todos os autoestados do Hamiltoniano de Anderson são localizados e a difusão é nula. Percebe-se que o elétron permanece localizado numa pequena porção do espaço no limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ). Fonte: P. Markoš [35]. . . . .	39
--	----

- 2.3. Densidade de estados,  $g(E)$ , calculada numericamente para o modelo de Anderson com distribuição uniforme para um sistema 3D (imagem da esquerda) e para um sistema 2D (imagem da direita). No caso ordenado,  $W = 0$ , todos os estados são estendidos ao longo da banda de largura  $2zJ$  (região cinza). O aumento da desordem (i) alarga a banda e (ii) produz estados localizados que emergem inicialmente nas extremidades da densidade de estados. Os círculos correspondem à posição da borda de mobilidade para os respectivos valores de  $W$ . Os estados são localizados para  $|E| > |E_c|$  e estendidos para  $|E| < |E_c|$ . Acima de um determinado valor crítico,  $W_c$ , todos os estados são localizados (exatamente quando  $E_c$  coincide com o centro da banda) e não existem estados propagantes. Em 2D todos os estados são localizados para qualquer nível de desordem. Percebe-se que a densidade de estados é simétrica  $g(E) = g(-E)$  (um comportamento típico de Hamiltonianos tight-binding). Fonte: P. Markoš [35]. . . . . 41

- 2.4. Imagem da esquerda: Densidade de estados,  $g(E)$ , calculada numericamente para o modelo de Anderson em 3D para a distribuição Gaussiana. No caso ordenado,  $W = 0$ , todos os estados são estendidos ao longo da banda de largura  $12J$  (região cinza). Imagem da direita: Ilustração esquemática do diagrama de fases Metal-Isolante do modelo de Anderson em 3D para a distribuição Gaussiana. A linha preta corresponde a linha crítica  $E_c$  que separa estados localizados (não propagantes) de estados estendidos (estados propagantes). Quando a energia de Fermi está dentro da região cinza, ou seja,  $-E_c < E_F < E_c$ , o sistema é metálico (condutividade finita a  $T = 0$  K), caso contrário, tem-se um isolante (condutividade nula a  $T = 0$  K). No modelo de Anderson é possível encontrar estados estendidos com  $W \neq 0$  para valores de  $E$  fora da banda do caso ordenado (que se estende de  $-6$  a  $6$  na figura), como é o caso das energias  $E_{c1}$  e  $E_{c2}$ . Fonte: P. Markoš [35]. . . . . 42



- 2.5. Gráfico da resistividade  $\rho$  contra  $1/T$  para Germânio dopado com impurezas do tipo doador e aceitador. A concentração de átomos doadores por  $cm^3$  é fixa ( $\sim 1,7 \times 10^{17}$ ) e a concentração de aceitadores varia, como pode ser visto através da constante  $k$ . Um aumento de  $k$  desloca o nível de Fermi para a região de estados localizados da banda de condução do Ge que, devido à desordem introduzida pelas impurezas, tem as características da banda mostrada na Fig. 2.3. Para  $k = 0,83$  a condutividade tende exponencialmente a zero com a diminuição da temperatura (um comportamento típico de condutividade por *hopping* entre estados localizados). Para  $k = 0.08$  a resistividade é constante quando a temperatura se aproxima do zero absoluto. Este é um comportamento típico de metais. Fonte: N. F. Mott [44]. . . . . 44
- 2.6. IPR em função da energia para o modelo de Anderson em 3D com  $N = 16^3$  sítios. Distribuição Gaussiana de energia com  $W = 2$ . A região cinza situa os estados estendidos (propagantes)  $|E| < |E_c| = 6.58$ . Percebe-se o efeito da localização sobre o IPR dos autovetores nas bordas do espectro. Fonte: P. Markoš [35]. . . . . 46
- 3.1. Ilustração de um sistema molecular desordenado, que consiste em uma rede cúbica de sítios com parâmetro de rede  $a$  e com *hopping* entre primeiros vizinhos. Os círculos vermelhos representam os orbitais moleculares localizados (um por sítio). . . . . 54

- 4.1. DOS numérica (normalizada) de uma cadeia com 1.000 sítios (distribuição Gaussiana e taxas de *hopping* simétricas entre primeiros vizinhos). Painel (a)  $s = \sigma/k_B T = 0.3$  e painel (b)  $s = 1$ . O IPR dos autovetores a esquerda (L) e a direita (R) da matriz  $W$  são exibidos nos quadros internos. A linha contínua no painel (a) corresponde a DOS da matriz  $\langle W \rangle$  (cálculo no apêndice), uma ótima aproximação para pequenos valores de desordem. Os pontos numéricos correspondem a uma média sobre 100 realizações da desordem. As regiões sombreadas nos quadros internos correspondem ao desvio padrão dos IPRs a esquerda e a direita. . . . . 62
- 4.2. Ilustração do diagrama de energia dos sítios na vizinhança de um autovetor a esquerda localizado sobre  $n_0$ . A faixa azul representa o intervalo de energia permitido para o sítio  $n_0 + 1$  de modo que a condição (4.12) seja satisfeita. Os papéis desempenhados pelos sítios  $n_0 + 1$  e  $n_0 - 1$  podem ser trocados e não alteram a situação física. . . . . 65
- 4.3. Diagrama de energia dos sítios na vizinhança de um estado localizado com  $\text{IPR}_L = 1.0$  e  $\text{IPR}_R = 0.5$ . Ilustração de um caso particular correspondente a  $z_n^L = \delta_{n,n_0}$  e  $z_n^R = \delta_{n,n_0} - \delta_{n,n_0-1}$ . As faixas azuis representam os intervalos de energia permitidos para os sítios  $n_0 - 2$  e  $n_0 + 1$  de modo que as condições (4.12), (4.20) e (4.21) sejam simultaneamente satisfeitas. . . . . 68

- 4.4. Autovetores a esquerda,  $z^L$ , e a direita,  $z^R$ , da matriz estocástica  $W$  na borda esquerda da DOS com  $\text{IPR}_L \sim 1$  e  $\text{IPR}_R \sim 0.5$ , para uma realização particular da desordem. Distribuição Gaussiana de energia, taxas simétricas,  $N = 1.000$  sítios e  $s = \sigma/k_B T = 2$ . A energia dos sítios é ilustrada nos pontos azuis. Na imagem da esquerda o autovetor  $z^L$  está localizado sobre o sítio  $n_0 = 978$ , e a taxa de saída dominante é  $w_{978 \rightarrow 977}$ . Na imagem da direita o autovetor  $z^L$  está localizado sobre o sítio  $n_0 = 409$ , e a taxa de saída dominante é  $w_{409 \rightarrow 410}$ . Em ambos os casos apresentados as energias dos sítios satisfazem as condições (4.12), (4.20) e (4.21). 69
- 4.5. Borda esquerda da DOS numérica de uma cadeia linear com 1.000 sítios e desordem (Gaussiana) efetiva  $s = 2$  e  $s = 3$ . A expressão analítica (4.27) é ilustrada através das linhas contínuas. A DOS numérica é uma média sobre 100 realizações da desordem. . . . . 72
- 4.6. Largura de banda, ou módulo do autovalor mais negativo da matriz  $W$ , em função do número de sítios de uma cadeia linear para diferentes valores de  $s$ . Utilizou-se 5 sementes diferentes para cada valor de  $(N, s)$ . As linhas contínuas correspondem a expressão analítica (4.28). . . . . 74

- 4.7. Tempo de relaxação numérico,  $\tau_{\text{rel}} = |\lambda_{\text{rel}}^{-1}|$ , para uma cadeia linear com condições periódicas de contorno. Distribuição Gaussiana,  $s = \sigma/k_B T$ , taxas simétricas (pontos azuis), e de Miller-Abrahams (pontos verdes), para diferentes níveis de desordem e número de sítios. A linha contínua representa a expressão analítica de  $\tau_{\text{rel}}$  obtida através do cálculo perturbativo. Os pontos numéricos correspondem a uma média sobre 5.000 realizações da desordem para o sistema com  $N = 100$  sítios e uma média sobre 1.000 realizações para o sistema com  $N = 2.000$  sítios. O acordo quantitativo é excelente, mesmo para  $N = 100$  sítios, tendo em vista as limitações de precisão do cálculo numérico, bastante evidentes para  $s = 4$ . As barras de erro correspondem ao desvio padrão. Nota-se uma dispersão acentuada nos dados numéricos para  $N = 100$  sítios. . 83

- 4.8. Os dois autovetores a esquerda da matriz de taxas  $W$  com autovalores mais próximos de  $\lambda_{\text{eq}} = 0$ . Autovalor de relaxação (pontos verdes) e autovalor seguinte (pontos azuis). Cadeia linear com 1.000 sítios, distribuição Gaussiana de energia,  $s = \sigma/k_B T$ , taxas de *hopping* simétricas entre primeiros vizinhos e condições periódicas de contorno. Os autovetores a esquerda são estendidos para todos os níveis de desordem considerados e, portanto, o tempo de relaxação é universal, ou seja, ele não depende da condição inicial. Esse resultado foi previsto analiticamente através do expoente de Lyapunov  $(\gamma_R^{-1}) \sim \epsilon^{-2} \sim N^2$ . . . . . 84

- 4.9. Tempo de relaxação numérico para uma sistema 2D com distribuição Gaussiana,  $s = \sigma/k_B T$ , taxa simétrica (pontos azuis), e taxa de Miller-Abrahams (pontos verdes) para diferentes níveis de desordem e número de sítios. A linha preta representa a expressão analítica de  $\tau_{\text{rel}}^{1D}$ , Eq. (4.43), obtida para um sistema 1D com  $N \rightarrow (N_x N_y)^{1/2}$ . O acordo quantitativo é excelente para pequenos valores de  $s$  e melhora com o aumento do número total de sítios. A dispersão nos dados numéricos é bastante acentuada para  $s > 2$ . Os pontos numéricos correspondem a uma média sobre 5.000 realizações da desordem para  $N_x = N_y = 23$  e uma média sobre 1.000 realizações da desordem para  $N_x = N_y = 32$ . . 86

- 4.10. Tempo de relaxação numérico para uma sistema 3D com distribuição Gaussiana,  $s = \sigma/k_B T$ , taxa simétrica (pontos azuis), e taxa de Miller-Abrahams (pontos verdes) para diferentes níveis de desordem e número de sítios. A linha preta representa a expressão analítica de  $\tau_{\text{rel}}^{1D}$ , Eq. (4.43), obtida para um sistema 1D com  $N \rightarrow (N_x N_y N_z)^{1/3}$ . O acordo quantitativo é excelente para pequenos valores de  $s$  e melhora com o aumento do número total de sítios. Os pontos numéricos correspondem a uma média sobre 5.000 realizações da desordem para  $N_x = N_y = N_z = 8$  e uma média sobre 1.000 realizações da desordem para  $N_x = N_y = N_z = 10$ . . . . . 88

4.11. DOS numérica (normalizada) de uma rede quadrada com $N_x = N_y = 32$ (distribuição Gaussiana e taxas de <i>hopping</i> simétricas entre primeiros vizinhos). Painel (a) $s = \sigma/k_B T = 0.3$ e painel (b) $s = 1$ . O IPR dos autovetores a esquerda (L) e a direita (R) da matriz $W$ são exibidos nos quadros internos. A DOS do sistema fracamente desordenado ( $s = 0.3$ ) é similar a DOS de um sistema ordenado ( $s = 0$ ), e possui uma banda que se estende aproximadamente entre $-8\omega_0$ e 0 (veja a DOS do modelo de Anderson, Pag. 42). Os pontos numéricos correspondem a uma média sobre 100 realizações da desordem. O desvio padrão dos IPRs está representado pelas regiões sombreadas. . . . .	89
--	----

## Lista de Tabelas

- 4.1. Tempo de relaxação para uma cadeia linear contendo  $N$  sítios e com taxas de *hopping* entre primeiros vizinhos. O parâmetro  $s$  corresponde tanto à distribuição Gaussiana,  $s = \sigma/k_B T$ , quanto a distribuição exponencial,  $s = \varepsilon_0/k_B T$  ( $s < 1$ ). Em todos os casos  $\tau_{\text{rel}}$  cresce com o quadrado do número de sítios (como no caso ordenado) e com a desordem. . . . . 81





# Sumário

<b>1. Introdução</b>	<b>27</b>
<b>2. Difusão e Localização em Hamiltonianos quânticos desordenados</b>	<b>33</b>
<b>3. Modelo de Equação Mestra para o transporte de carga em sistemas moleculares desordenados</b>	<b>47</b>
<b>4. Resultados e Discussão</b>	<b>55</b>
4.1. Equivalência entre os modelos de <i>hopping</i> e Anderson . . . . .	55
4.2. Aspectos gerais do espectro e dos autovetores da matriz $W$ . . .	60
4.3. O Autovalor de Relaxação . . . . .	75
<b>5. Conclusões e Perspectivas Futuras</b>	<b>91</b>
<b>A. Simetrização da matriz estocástica <math>W</math></b>	<b>103</b>
<b>B. Aproximação VCA para uma cadeia linear</b>	<b>105</b>



# 1. Introdução

A presente Tese tem como objetivo investigar um aspecto fundamental do processo de transporte de carga em sistemas eletrônicos desordenados onde o transporte de carga ocorre através do processo de *hopping* ativado termicamente, como por exemplo, sistemas moleculares desordenados, semicondutores amorfos inorgânicos, semicondutores orgânicos, semicondutores dopados, etc. Todos esses sistemas possuem algumas propriedades físicas em comum. Para contemplar essas propriedades físicas, a presente Tese irá apoiar-se nas seguintes hipóteses: (i) todos os estados eletrônicos que participam do transporte de carga são localizados e, (ii) a energia dos estados localizados são variáveis aleatórias independentes.

A questão abordada diz respeito ao efeito da desordem energética no processo de relaxação térmica. A grandeza central que caracteriza esse processo, do ponto de vista teórico, é o tempo de relaxação  $\tau_{\text{rel}}$ , que é o tempo característico para uma excitação inicial qualquer (fora do equilíbrio) atingir o estado de equilíbrio termodinâmico. Esse trabalho pressupõe um sistema fechado e ergódico. Nestas condições, de acordo com as leis gerais da mecânica estatística fora do equilíbrio, o estado de equilíbrio pode ser atingido através de qualquer estado inicial fora do equilíbrio [1]. Do ponto de vista de aplicações tecnológicas, o tempo de relaxação é fundamental, como por exemplo, na relaxação temporal em dispositivos baseados na fotoluminescência [2, 3, 4].

Os objetivos desta Tese se concentram em aprofundar a compreensão do efeito

## 1. Introdução

da desordem energética no tempo de relaxação, promovendo uma discussão ancorada em previsões analíticas inéditas e que foram confrontadas, por questões de completeza, com análises numéricas em sistemas pequenos.

Para tratar das questões específicas discutidas acima, adotou-se um modelo de *hopping* genérico para modelar o transporte de carga no sistema molecular desordenado. O termo *genérico* faz menção a dois aspectos principais, os quais são: (i) a energia dos estados moleculares que participam do transporte de carga é distribuída de acordo com qualquer função de probabilidade descorrelacionada  $p(\varepsilon)$  e (ii) a taxa de *hopping* entre estados moleculares localizados é uma função qualquer da energia e da temperatura, mas deve respeitar, necessariamente, o princípio do balanço detalhado.

Nota-se que o famoso Modelo da Desordem Gaussiana [6] (*Gaussian Disorder Model* - GDM) comumente adotado para modelar o transporte de carga em sistemas moleculares desordenados é um caso particular do modelo de *hopping* genérico. O GDM consiste, na sua versão mais simples, em uma equação mestra para a probabilidade de ocupação dos orbitais moleculares localizados. Em termos matemáticos, a equação mestra se traduz num sistema de equações diferenciais lineares<sup>1</sup> acopladas e que tem a ele associado uma matriz estocástica de taxas. A diferença fundamental entre os dois modelos é que no GDM as energias dos estados localizados são variáveis independentes distribuídas segundo a distribuição Gaussiana.

O modelo da desordem Gaussiana tem sido amplamente investigado, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. O foco dessas investigações diz respeito aos efeitos da desordem energética e da densidade de portadores nas propriedades de transporte. Alguns trabalhos focam-se em modelos não específicos, ver

---

<sup>1</sup>Caso o princípio de exclusão de Pauli não seja imposto.

por exemplo as referências [7, 8, 9], outros estão voltados para modelos específicos de alguns materiais, como nas referências [10, 11, 12]. O modelo reproduz, por exemplo, as propriedades físicas de semicondutores orgânicos desordenados medidos experimentalmente, como por exemplo, a dependência da mobilidade com a raiz quadrada do campo elétrico  $\mu(E) = \mu_0 \exp(\gamma\sqrt{E})$  (conhecida como dependência de Poole-Frenkel), a dependência da mobilidade com a temperatura  $\mu_0 = \mu_\infty \exp(-T_0/T)^2$  [13, 14] etc.

Um problema essencial que não foi amplamente investigado no GDM é justamente o efeito da desordem energética no processo de relaxação térmica, em particular, o problema do tempo de relaxação. Para tratar desse ponto em particular, explorou-se uma conexão entre o modelo de *hopping* genérico e o modelo de localização de Anderson em tempo imaginário.

O modelo de Anderson, formulado por P. W. Anderson em 1958 [15], é um marco na Física da Matéria Condensada de sistemas desordenados (para uma revisão ver [16, 17, 18, 19]). Esse trabalho pioneiro forneceu os fundamentos teóricos essenciais para a compreensão do efeito da desordem no transporte em sistemas quânticos desordenados, e rendeu o Prêmio Nobel de Física de 1977, que foi compartilhado pelos Físicos P. W. Anderson, Sir Nevill F. Mott e John H. van Vleck, “pelas suas investigações teóricas fundamentais acerca da estrutura eletrônica de sistemas magnéticos e desordenados” [20]. Fundamentalmente, o modelo de Anderson descreve a evolução quântica de partículas em uma rede cujas energias são variáveis estocásticas. O modelo se traduz, em termos físicos, em um Hamiltoniano *tight-binding* com acoplamento constante entre sítios primeiros vizinhos e termo energético diagonal estocástico. O espectro e os autovetores do Hamiltoniano de Anderson foram amplamente investigados apenas no início da década de setenta, com vistas a compreender o impacto da desordem energética

## 1. Introdução

na difusão quântica [21, 22, 23].

Como mencionado logo acima, o modelo de *hopping* tem associado a ele uma matriz estocástica de taxas, que desempenha papel equivalente ao Hamiltoniano na equação de Schrödinger [24] e, portanto, o espectro e os autovetores desta matriz desempenham papel fundamental na relaxação térmica e na difusão. Mostrar-se-á que este modelo é equivalente ao modelo de Anderson em tempo imaginário e com correlação energética de curto alcance. A correlação energética entre os elementos diagonais é de extrema importância uma vez que ela dá origem a autovetores que permanecem estendidos para qualquer grau de desordem [25, 26]. No artigo de Flores e Hilke [26] é apresentada uma ferramenta teórica para calcular a densidade de estados (*density of states* - DOS) e o comprimento de localização (*localization length*) próximo a estados estendidos em uma dimensão espacial. O estado estendido, no caso do modelo de *hopping*, é o estado de equilíbrio termodinâmico. Desta forma, aplicou-se a ferramenta teórica de Flores e Hilke para calcular o autovalor da matriz estocástica de taxas mais próximo ao autovalor de equilíbrio. Este autovalor é o autovalor de relaxação, a partir do qual foi possível determinar analiticamente a dependência do tempo de relaxação com a desordem e também mostrar a natureza estendida do autovetor de relaxação. Estes resultados inéditos foram obtidos para qualquer distribuição de energia (descorrelacionada) e taxa de *hopping* (mas sujeitas ao balanço detalhado) e constituem parte da contribuição original dada nesta Tese.

O problema do tempo de relaxação vem sendo estudado em diversos sistemas através de ferramentas teóricas distintas das utilizadas nesta Tese. Em sistemas de *spins* desordenados [27, 28], o problema do tempo de relaxação também foi mapeado em um problema de localização de Anderson, no entanto, esse mapeamento limitou-se na identificação do primeiro estado excitado do Hamiltoniano

quântico como sendo o autovalor de relaxação. Além disso, este último foi calculado apenas numericamente através do método do gradiente conjugado (*conjugate gradient method*). A conexão entre o tempo de relaxação e a natureza estendida dos autovetores próximo ao estado de equilíbrio, assim como uma visão geral do espectro e dos autovetores da matriz estocástica de taxas não foram abordados nesses trabalhos. Uma outra abordagem ao problema é fornecida pela teoria de matrizes aleatórias (*random matrix theory*), como no estudo da relaxação térmica em sistemas complexos [29], na termalização em sistemas de vidros eletrônicos (*electron glassy systems*) [30], para citar alguns trabalhos.

As expressões analíticas obtidas para  $\tau_{\text{rel}}$  podem permitir uma comparação direta desta quantidade fundamental relacionada ao processo de relaxação térmica em sistemas desordenados. Expressões explícitas para as distribuições Gaussiana e exponencial, e para as taxas simétrica e de Miller-Abrahams serão fornecidas para ilustrar os resultados.

Esta Tese está dividida em cinco Capítulos. No primeiro Capítulo (Introdução) são discutidos os objetivos centrais desta pesquisa, além de uma breve revisão da literatura. No próximo Capítulo (Difusão e Localização em Hamiltonianos Quânticos Desordenados), faz-se uma breve revisão do modelo de Anderson para a localização dos estados eletrônicos e para a ausência de difusão em sistemas desordenados. Ilustram-se também alguns resultados experimentais bem descritos pelo modelo e um critério numérico para a localização dos estados eletrônicos. No terceiro Capítulo (Modelo de Equação Mestra para o transporte de carga em sistemas moleculares desordenados), são apresentadas as características essenciais de uma equação mestra; como o balanço detalhado para as taxas de transição, a existência de um autovalor nulo para sistemas fechados, etc. No quarto Capítulo (Resultados e Discussão) é feita a análise de um sistema  $D$ -dimensional de sítios

## *1. Introdução*

com condições periódicas de contorno. No caso 1D é possível obter expressões analíticas aproximadas para a densidade de estados, para o tempo de relaxação, e para a extensão espacial dos autovetores. Essas previsões serão confrontadas com simulações numéricas de sistemas pequenos. No quinto Capítulo (Conclusões e Perspectivas Futuras) delineiam-se as Conclusões e Perspectivas futuras desta Tese. O Apêndice reúne alguns cálculos que foram omitidos no texto principal para preservar a dinamicidade da leitura. Alguns resultados inéditos que emergiram durante a pesquisa de doutorado foram publicados em [31].



## 2. Difusão e Localização em Hamiltonianos quânticos desordenados

A teoria de P. Drude [32], uma aplicação da Teoria Cinética dos gases para elétrons em um metal, foi a primeira teoria física bem sucedida da condutividade em metais após a descoberta do elétron por J. J. Thomson em 1897, e sua fenomenologia é ancorada nas Leis de Newton [5]. Segundo a visão de Drude, o transporte de carga eletrônico é consequência do movimento aleatório de elétrons livres<sup>1</sup> e independentes<sup>2</sup>, que são espalhados pelos íons (imóveis) apenas durante colisões. A condutividade DC<sup>3</sup>, de acordo com Drude, é proporcional ao livre caminho médio<sup>4</sup>,  $l$ , através da expressão

$$\sigma = \frac{ne^2l}{mv_0}, \quad (2.1)$$

onde  $n$  é a densidade de elétrons de condução do metal,  $v_0$  é a velocidade média dos elétrons,  $e$  é a carga fundamental e  $m$  é a massa do elétron. A equação (2.1) pode ser reescrita como  $\sigma = ne^2\tau/m$ , onde  $\tau$  é o tempo entre colisões sucessivas, que para metais típicos (Au, Ag, Fe etc.) é da ordem de  $\tau \sim 10^{-14} - 10^{-15}$  s. Na perspectiva do modelo de Drude, é natural estimar a velocidade média dos

---

<sup>1</sup>A interação elétron-íon é desprezada.

<sup>2</sup>A interação elétron-elétron é desprezada.

<sup>3</sup>A campo elétrico constante.

<sup>4</sup>Distância média percorrida entre colisões sucessivas.

## 2. Difusão e Localização em Hamiltonianos quânticos desordenados

elétrons de condução através do Teorema da equipartição de energia,  $mv_0^2/2 = 3k_B T/2$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta do metal. Usando o valor conhecido da massa do elétron, encontra-se  $v_0$  da ordem de  $10^7$  cm/s na temperatura ambiente e, portanto, um livre caminho médio da ordem de 1 até  $10 \text{ \AA}$ . Nota-se que essa estimativa para o livre caminho médio é consistente com a hipótese de Drude de que os elétrons são espalhados apenas pelos íons, cuja separação interatômica típica  $a$  (parâmetro de rede), cobre exatamente essa faixa de valores. Ocorre, que o livre caminho médio de metais medido experimentalmente é, pelo menos, duas ordens de grandeza maior que o parâmetro de rede [5].

Com o advento da Teoria da Mecânica Quântica, a discrepância apontada acima entre  $l$  (medido experimentalmente) e a separação interatômica,  $a$ , foi satisfatoriamente compreendida com a teoria de bandas de F. Bloch [33]. O elétron possui uma natureza ondulatória intrínseca, e é capaz de *difratar* em um cristal ideal. Segundo a teoria de bandas, a resistividade (o inverso da condutividade) é atribuída a elétrons que são espalhados por impurezas do cristal. Nesse sentido, a teoria de Drude pode ser adotada, de forma pictórica, com a demanda de que os elétrons, no seu movimento aleatório, são espalhados pelas impurezas do cristal. Dessa forma, quanto maior o nível de impurezas (ou ainda, nível de desordem), menor o livre caminho médio dos elétrons e menor a condutividade elétrica. A quebra desse mecanismo ocorre quando a concentração de impurezas supera um determinado valor crítico (ou nível de desordem crítico). O espalhamento produzido pelas impurezas e imperfeições do cristal impede o movimento dos elétrons, causando o anulamento da difusão e da condutividade elétrica. A teoria de bandas falhou ao explicar esse fenômeno e foi necessário um tratamento adequado de mecânica quântica para descrevê-lo.

O modelo físico que desvendou o mecanismo por trás do efeito descrito logo acima é atribuído ao Físico Americano Philip W. Anderson que, em meados de 1956, confrontou-se com experimentos de relaxação de *spin* em semicondutores dopados (Si com alto grau de pureza dopado com P, As etc.) do grupo liderado por George Feher. Os experimentos, realizados em baixas temperaturas (temperatura de Hélio líquido), indicavam dois pontos cruciais quando a concentração de impurezas era alta ( $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) [20]: (i) um anormalmente longo tempo de relaxação (a orientação dos *spins* era mantida por 10 – 100 s, em contraste com a previsão teórica de  $1 - 10^{-6} \text{ s}$ ) e (ii) ausência de difusão dos *spins*.

Inspirado pela *nova* física que os experimentos indicavam, Anderson construiu um modelo simples mas que continha os aspectos essenciais. Veja a seguir um trecho retirado da sua *Nobel lecture* (em língua Inglesa) [20]:

*The art of model-building is the exclusion of real but irrelevant parts of the problem [...] Very often such a simplified model throws more light on the real workings of nature than any number of “ab initio” calculations of individual situations, which even where correct often contain so much detail as to conceal rather than reveal reality. It can be a disadvantage rather than an advantage to be able to compute or to measure too accurately, since often what one measures or computes is irrelevant in terms of mechanism. After all, the perfect computation simply reproduces Nature, does not explain her.*

## **Modelo de Anderson**

O modelo original proposto por Anderson em 1958 [15] trata do transporte de partículas não interagentes em sistemas desordenados no zero absoluto de tem-

## 2. Difusão e Localização em Hamiltonianos quânticos desordenados

peratura. O transporte, de origem quântica, é modelado através do mecanismo de *hopping*, no qual partículas (*spins*, elétrons etc.) sofrem transições entre pares de sítios da rede. O modelo baseia-se no Hamiltoniano *tight-binding* desordenado

$$H_{ij} = \begin{cases} J & \text{se } i \neq j, \\ u_i & \text{se } i = j, \end{cases} \quad (2.2)$$

onde  $u_i$  é a energia do sítio  $i$ , e  $J$  é a integral de transferência entre pares de sítios primeiros vizinhos. O material desordenado é descrito como uma rede de sítios (ordenada ou desordenada) em  $D$ -dimensões e com um estado eletrônico por sítio. Os sítios podem representar, por exemplo, os orbitais atômicos do material desordenado (ver Figura 2.1).

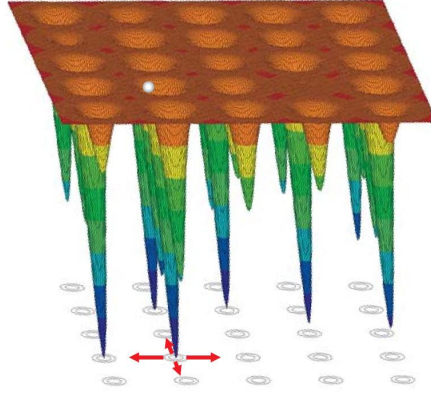


Figura 2.1.: Representação pictórica do transporte via *hopping* em um sistema desordenado bidimensional na visão do modelo de Anderson. O elétron pode tunelar entre barreiras de potencial (com energia aleatória) entre sítios primeiros vizinhos (flecha vermelha). A extensão espacial (localizada) das funções de onda é ilustrada logo abaixo das barreiras de potencial, nos círculos em cor cinza. Nesse exemplo a extensão espacial das funções de onda é a mesma para todos os sítios. A integral de transferência (termo de *hopping* ou tunelamento) nesse caso é constante, ou seja,  $J_{ij} = J$ . Fonte: Ad Lagendijk et. al. [17].

O ingrediente fundamental do modelo é a inclusão de desordem que pode estar atrelada a diversos fatores dependendo do sistema particular. No modelo original de Anderson, a desordem se manifesta na aleatoriedade da energia dos sítios, que são variáveis estocásticas independentes e distribuídas de acordo com a função de distribuição uniforme de largura  $W$ , ou seja,  $u_i \in [-W/2, W/2]$ .

A equação de movimento no modelo de Anderson para a função de onda é a equação de Schrödinger ( $|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t)|i\rangle$ )

$$i\hbar \frac{dc_i(t)}{dt} = u_i c_i(t) + J \sum_{j \neq i} c_j(t), \quad (2.3)$$

## 2. Difusão e Localização em Hamiltonianos quânticos desordenados

onde a soma é realizada sobre os primeiros vizinhos do sítio  $i$ . No caso de um sistema ordenado,  $W = 0$ , todas as energias são iguais, e a solução da equação acima produz uma banda contínua de estados estendidos (propagantes) de Bloch, de largura  $B = 2zJ$  ( $z$  é o número de primeiros vizinhos da rede). No caso desordenado,  $W \neq 0$ , ao invés de resolver diretamente a equação de movimento, Eq. (2.3), é comum reformular o problema matemático através de funções de Green, cujo uso é bastante frequente em Física da Matéria Condensada [34]. O objeto central é o operador resolvente, definido através da expressão [34]

$$G(E) = \frac{1}{E - H}. \quad (2.4)$$

Inserindo a relação de completeza,  $\sum_{\alpha} |\varphi_{\alpha}\rangle\langle\varphi_{\alpha}| = 1$ , da base formada pelos autoestados do Hamiltoniano na expressão acima produz (use  $\varphi_{\alpha}(i) = \langle i|\varphi_{\alpha}\rangle$ )

$$G_{ij}(E) = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}(i) \frac{1}{E - E_{\alpha}} \varphi_{\alpha}^{*}(j), \quad (2.5)$$

onde  $\varphi_{\alpha}$  e  $E_{\alpha}$  são os autoestados e autovalores exatos do Hamiltoniano (2.2). No limite de pequena desordem,  $W \ll J$ , os estados eletrônicos  $\varphi_{\alpha}$  podem ser obtidos via teoria de perturbação, cujo resultado são estados de Bloch levemente perturbados que mantém a natureza estendida,  $\varphi_{\alpha}(i) \sim 1/\sqrt{N}$ , e portanto contribuem para o transporte [17]. No limite oposto de alta desordem,  $W \gg J$ , Anderson aplicou teoria de perturbação como no caso precedente e o tratamento matemático é mais complexo. O resultado fundamental do artigo original [15] é de que o aumento da desordem elimina gradualmente a presença de estados estendidos de Bloch, que por sua vez tornam-se exponencialmente localizados a

partir de uma posição  $\mathbf{r}_0$  do espaço,

$$|\varphi_\alpha(\mathbf{r})| \sim \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|/\xi_\alpha), \quad (r \rightarrow \infty), \quad (2.6)$$

onde  $\xi_\alpha$  é o comprimento de localização (*localization length*), e está relacionado com a extensão espacial típica do autoestado.

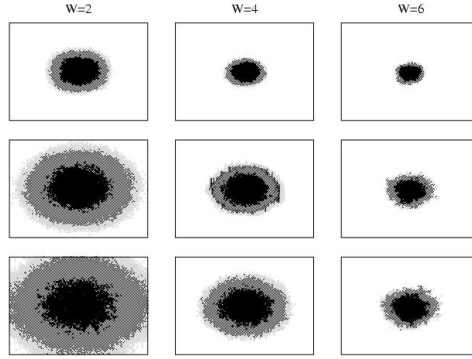


Figura 2.2.: Evolução temporal da função de onda, Eq. (2.3), de um estado inicial localizado para um sistema 2D, de acordo com o Hamiltoniano (2.2) e para diversos níveis de desordem da distribuição uniforme. As três escalas de cores correspondem a  $|\psi(\mathbf{r})| > 0.0005$  (cinza claro),  $|\psi(\mathbf{r})| > 0.0010$  (cinza escuro) e  $|\psi(\mathbf{r})| > 0.0050$  (preto). As imagens correspondem aos instantes  $t = 100, 500$  e  $900$  (de cima para baixo) em unidades de  $\hbar/J$  com  $J = 1$ . A rede quadrada possui  $N = 512 \times 512$  sítios. Nesse exemplo, para pequenos valores de desordem,  $W = 2$ , a função de onda se difunde no espaço e  $\langle r^2 \rangle = 2Dt$ , onde  $D$  é o coeficiente de difusão. Para  $W = 6$  todos os autoestados do Hamiltoniano de Anderson são localizados e a difusão é nula. Percebe-se que o elétron permanece localizado numa pequena porção do espaço no limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ). Fonte: P. Markoš [35].

A Figura 2.2 ilustra a evolução temporal do módulo de  $\psi(\mathbf{r}, t)$ , para diferentes níveis de desordem  $W$  em um sistema 2D com  $J = 1$ . Para todos os casos considerados, o estado inicial,  $\psi(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ , é localizado sobre um único sítio no centro da rede quadrada, e a equação dinâmica para  $\psi(\mathbf{r}, t)$ , Eq. (2.3), é

## 2. Difusão e Localização em Hamiltonianos quânticos desordenados

calculada numericamente. Para pequenos valores da desordem energética ( $W = 2$ ) a função de onda se difunde no espaço e  $\langle r^2 \rangle = 2Dt$ , onde  $D$  é o coeficiente de difusão e  $\langle r^2(t) \rangle = \int d^2\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t) r^2 \psi(\mathbf{r}, t)$ . Para altos valores da desordem energética ( $W = 6$ ) todos os autoestados do Hamiltoniano (2.2) são localizados. A probabilidade de encontrar o elétron no sítio de origem, segundo Anderson, é finita para tempos longos,  $\lim_{t \rightarrow \infty} \int d^2\mathbf{r} |\psi^*(\mathbf{r}, 0) \psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \text{finita}$ , e isto implica que a difusão e a condutividade se anulam na temperatura  $T = 0$  K.

### Densidade de Estados

O efeito de localização de Anderson possui uma forte dependência com a dimensão espacial, como aponta a Teoria de Escala da Localização (*Scaling Theory of Localization*) [36]. Em 1D e 2D todos os autoestados do Hamiltoniano (2.2) são localizados independentemente do nível de desordem, e a difusão, assim como a condutividade, se anulam no limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ). Em 3D ocorre uma transição de fase quântica, conhecida por transição metal-isolante de Anderson, e a densidade de estados passa a conter estados estendidos e localizados.

A densidade de estados normalizada do operador Hamiltoniano, Eq. (2.2), definida pela expressão usual  $g(E) = (1/N) \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha})$ , pode ser obtida a partir do operador resolvente, Eq. (2.4), de acordo com a seguinte expressão [34]

$$g(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi N} \text{Im Tr} \left\langle \frac{1}{E - i\epsilon - \mathbf{H}} \right\rangle, \quad (2.7)$$

onde  $\langle \cdots \rangle$  é uma média sobre a distribuição de energia dos sítios. A densidade de estados do modelo de Anderson, Eq. (2.7), foi investigada somente alguns anos após a publicação do artigo de 1958 que, durante os 10 anos seguintes foi citado apenas 30 vezes [17]. Na atualidade esse número excede 6.000 citações. O efeito da desordem na densidade de estados é o de produzir estados localizados na borda



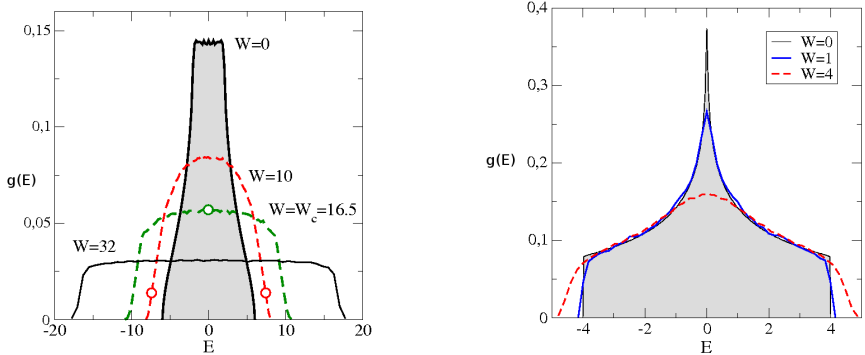


Figura 2.3.: Densidade de estados,  $g(E)$ , calculada numericamente para o modelo de Anderson com distribuição uniforme para um sistema 3D (imagem da esquerda) e para um sistema 2D (imagem da direita). No caso ordenado,  $W = 0$ , todos os estados são estendidos ao longo da banda de largura  $2zJ$  (região cinza). O aumento da desordem (i) alarga a banda e (ii) produz estados localizados que emergem inicialmente nas extremidades da densidade de estados. Os círculos correspondem à posição da borda de mobilidade para os respectivos valores de  $W$ . Os estados são localizados para  $|E| > |E_c|$  e estendidos para  $|E| < |E_c|$ . Acima de um determinado valor crítico,  $W_c$ , todos os estados são localizados (exatamente quando  $E_c$  coincide com o centro da banda) e não existem estados propagantes. Em 2D todos os estados são localizados para qualquer nível de desordem. Percebe-se que a densidade de estados é simétrica  $g(E) = g(-E)$  (um comportamento típico de Hamiltonianos tight-binding). Fonte: P. Markoš [35].

da banda (em 3D), enquanto que os estados no centro da banda permanecem estendidos,  $\varphi_\alpha(i) \sim 1/\sqrt{N}$  [21, 22, 23, 37, 38, 39]. No entanto, à medida que a razão  $W/J$  aumenta, a porção da banda com estados estendidos é substituída por estados localizados. Quando a razão  $W/J$  atinge o valor crítico, a banda passa a conter apenas estados localizados. Uma ilustração desse efeito pode ser vista nas Figuras 2.3 e 2.4.

Partindo do princípio de que estados localizados e estendidos não podem co-

## 2. Difusão e Localização em Hamiltoni

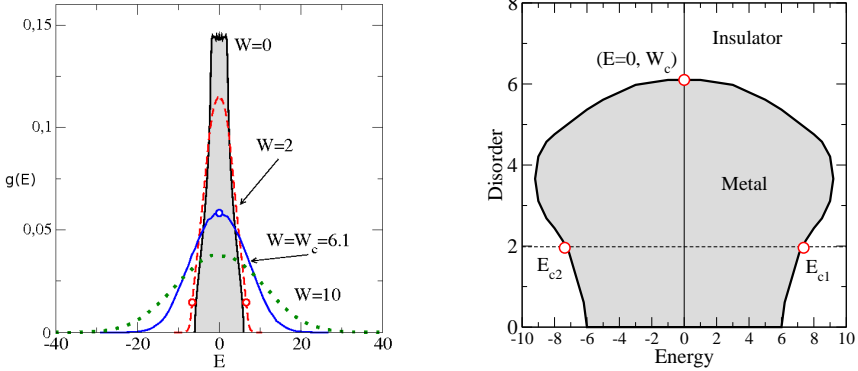


Figura 2.4.: Imagem da esquerda: Densidade de estados,  $g(E)$ , calculada numericamente para o modelo de Anderson em 3D para a distribuição Gaussiana. No caso ordenado,  $W = 0$ , todos os estados são estendidos ao longo da banda de largura  $12J$  (região cinza). Imagem da direita: Ilustração esquemática do diagrama de fases Metal-Isolante do modelo de Anderson em 3D para a distribuição Gaussiana. A linha preta corresponde a linha crítica  $E_c$  que separa estados localizados (não propagantes) de estados estendidos (estados propagantes). Quando a energia de Fermi está dentro da região cinza, ou seja,  $-E_c < E_F < E_c$ , o sistema é metálico (condutividade finita a  $T = 0$  K), caso contrário, tem-se um isolante (condutividade nula a  $T = 0$  K). No modelo de Anderson é possível encontrar estados estendidos com  $W \neq 0$  para valores de  $E$  fora da banda do caso ordenado (que se estende de  $-6$  a  $6$  na figura), como é o caso das energias  $E_{c1}$  e  $E_{c2}$ . Fonte: P. Markoš [35].

existir para um mesmo valor de energia<sup>5</sup>, Mott argumentou que deveria haver uma energia separando as porções da banda com estados localizados daquelas com estados estendidos [38]. A essa energia ele atribuiu o nome de borda de mobilidade (*mobility edge*)  $E_c$ . As propriedades de transporte do material desordenado estão sujeitas à posição da energia de Fermi,  $E_F$ , com relação à borda de mobilidade  $E_c$  [38, 40, 41, 42, 43].

<sup>5</sup>Esse fato está relacionado com a convergência da série da auto-energia (self-energy) do trabalho de Anderson, que fornece um critério objetivo de localização dos estados. Quando a série da auto-energia é convergente, em um determinado intervalo de energia, os estados são localizados, enquanto que se a série é divergente os estados são estendidos [20].

Considere elétrons na banda de condução. Quando a energia de Fermi  $E_F$  está dentro da faixa de estados localizados, o sistema comporta-se como um isolante (elétrons nesses estados possuem condutividade DC nula a  $T = 0$  K). Em contrapartida, se a energia de Fermi estiver dentro da região de estados estendidos da banda de condução, o sistema comporta-se como um metal (elétrons nesses estados possuem condutividade DC finita a  $T = 0$  K).

Para temperaturas finitas, Mott estabeleceu que a condução eletrônica na região localizada da densidade de estados seria através do mecanismo de *hopping* ativado termicamente. Nesse mecanismo, o elétron sofre uma transição (salto) de um estado localizado para outro com a mediação de um fônon da rede. A taxa de *hopping* depende exponencialmente da diferença de energia entre os estados localizados que participam da transição, da distância entre os estados, e da temperatura do sistema. As inferências discutidas acima sobre o mecanismo de *hopping* e a condutividade foram verificadas experimentalmente em uma série de trabalhos. A Figura 2.5 exibe uma medida experimental da resistividade  $\rho$  (o inverso da condutividade  $\sigma$ ) em função de  $1/T$  para o semicondutor dopado tipo n (Germânio). O Germânio foi dopado com dois tipos de impurezas: impureza majoritária (átomo doador de elétrons: Antimônio - Sb) e impureza minoritária (átomo aceitador de elétrons: Gálio - Ga). Esse exemplo mostra que há uma distinta mudança no mecanismo de transporte devido à variação da temperatura. O parâmetro  $k$  que aparece no gráfico é a constante de compensação (*compensation*), que é a razão entre a concentração da impureza minoritária e a concentração da impureza majoritária.

## 2. Difusão e Localização em Hamiltonianos quânticos desordenados

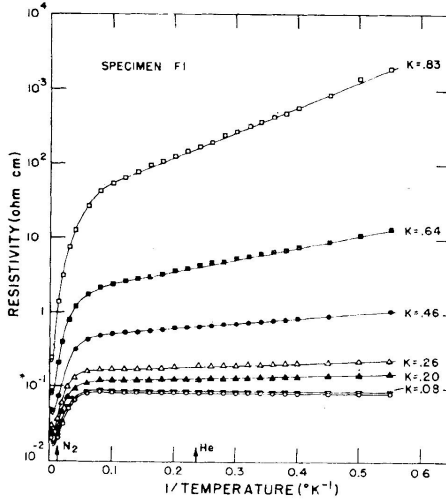


Figura 2.5.: Gráfico da resistividade  $\rho$  contra  $1/T$  para Germânio dopado com impurezas do tipo doador e aceitador. A concentração de átomos doadores por  $\text{cm}^3$  é fixa ( $\sim 1,7 \times 10^{17}$ ) e a concentração de aceitadores varia, como pode ser visto através da constante  $k$ . Um aumento de  $k$  desloca o nível de Fermi para a região de estados localizados da banda de condução do Ge que, devido à desordem introduzida pelas impurezas, tem as características da banda mostrada na Fig. 2.3. Para  $k = 0,83$  a condutividade tende exponencialmente a zero com a diminuição da temperatura (um comportamento típico de condutividade por *hopping* entre estados localizados). Para  $k = 0,08$  a resistividade é constante quando a temperatura se aproxima do zero absoluto. Este é um comportamento típico de metais. Fonte: N. F. Mott [44].

O papel fundamental da constante  $k$  é o de deslocar o nível de Fermi para dentro da banda de condução [41, 44] do Ge que, devido às impurezas introduzidas, tem as características da banda mostrada na Figura 2.3. Essencialmente, um valor de  $k$  pequeno tem a energia de Fermi dentro da banda (na região dos estados estendidos) e resistividade pequena; um valor de  $k$  grande tem a energia de Fermi na borda da banda (na região dos estados localizados) e resistividade

grande, além disso, a condutividade em baixas temperaturas (para  $k$  grande) é ativada termicamente (regime linear das curvas).

### Caracterização Numérica da Localização

A extensão espacial dos autoestados no modelo de Anderson pode ser caracterizada numericamente através do IPR [45, 46] (*Inverse Participation Ratio*)

$$\text{IPR}(E_\alpha) = \frac{\sum_{i=1}^N |\varphi_\alpha(i)|^4}{(\sum_{i=1}^N |\varphi_\alpha(i)|^2)^2}, \quad (2.8)$$

onde  $\varphi_\alpha(i)$  é a  $i$ -ésima componente do autoestado associado ao autovalor  $E_\alpha$ . Se um estado é estendido sobre um conjunto de  $n$  sítios,  $\text{IPR} \sim 1/n$  (usando que  $\varphi_\alpha(i) \sim 1/\sqrt{n}$ ). No caso de estados localizados o IPR é próximo de 1 e informa sobre o número de sítios onde o estado se estende. No caso de estados estendidos  $n = N$ , o número total de sítios, e portanto  $\text{IPR} = 0$  no limite termodinâmico. A Figura 2.6 ilustra o IPR dos autoestados do modelo de Anderson em 3D para a distribuição Gaussiana de energia. Nas bordas do espectro os autoestados são localizados ( $\text{IPR} \sim 1$ ), enquanto que no centro do espectro os estados são estendidos ( $\text{IPR} \sim 1/N$ , onde  $N = 16^3$ ).

## 2. Difusão e Localização em Hamiltonianos quânticos desordenados

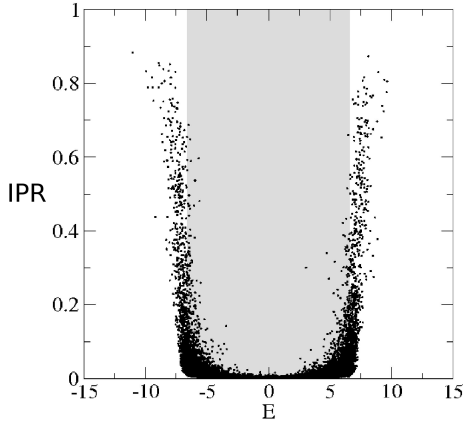


Figura 2.6.: IPR em função da energia para o modelo de Anderson em 3D com  $N = 16^3$  sítios. Distribuição Gaussiana de energia com  $W = 2$ . A região cinza situa os estados estendidos (propagantes)  $|E| < |E_c| = 6.58$ . Percebe-se o efeito da localização sobre o IPR dos autovetores nas bordas do espectro. Fonte: P. Markoš [35].

O IPR é uma ferramenta muito utilizada na caracterização numérica da localização dos autovetores, com aplicações em diversas áreas, como em Física de Partículas [47], Física do Estado Sólido [48, 49, 50], etc.

### 3. Modelo de Equação Mestra para o transporte de carga em sistemas moleculares desordenados

Nesse Capítulo será apresentado um modelo de rede para o transporte de carga em um sistema molecular desordenado. O modelo baseia-se em uma Equação Mestra, que se aplica à descrição do transporte de carga através do mecanismo de *hopping* ativado termicamente. A desordem energética é incluída a partir de uma função de distribuição decorrelacionada. A taxa de *hopping* entre estados moleculares localizados é uma função da energia<sup>1</sup> e da temperatura e pode assumir qualquer forma (mas deve respeitar o princípio do balanço detalhado). A desordem morfológica e a correlação energética entre estados localizados não são levadas em conta nesta Tese.

#### A Equação Mestra

A difusão em um material desordenado é um processo que ocorre fora do equilíbrio termodinâmico. Os portadores de carga movem-se pelo material através de transições ativadas termicamente (*hopping*) entre estados eletrônicos localizados. Essas transições têm taxas associadas que são função da energia dos estados eletrônicos envolvidos, da separação espacial desses estados e da temperatura.

---

<sup>1</sup>Na ausência de desordem morfológica.

### 3. Modelo de Equação Mestra para o transporte de carga em sistemas moleculares desordenados

Na Mecânica Estatística fora do equilíbrio a evolução temporal de processos fora do equilíbrio pode ser descrita através de equações mestras [1, 51, 52]. Uma equação mestra é um sistema de equações diferenciais ordinárias acopladas, que descrevem a evolução temporal das probabilidades de ocupação dos *microestados* do sistema. A equação mestra, na sua versão discreta, é escrita na seguinte forma

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_{j \neq i} \{w_{j \rightarrow i} P_j(t) - w_{i \rightarrow j} P_i(t)\}, \quad (3.1)$$

onde  $P_i(t)$  é a probabilidade de ocupação do microestado  $i$  no instante de tempo  $t$ , e  $w_{j \rightarrow i}$  é a taxa de transição do microestado  $j$  para o microestado  $i$ . O primeiro termo após o sinal da igualdade na equação (3.1) reflete o ganho de probabilidade devido às transições dos outros microestados para o microestado  $i$  e, o segundo termo é a perda de probabilidade devido às transições do microestado  $i$  para outros microestados.

As taxas de transição  $w$  são oriundas de processos microscópicos e são características intrínsecas de cada sistema. A restrição imposta sobre elas nesse trabalho é de que obedecem ao princípio do balanço detalhado, que faz com que  $w_{j \rightarrow i}$  não seja independente de  $w_{i \rightarrow j}$ . No equilíbrio termodinâmico não existe fluxo líquido de probabilidade entre dois estados quaisquer. Para que isso ocorra a relação abaixo deve ser satisfeita

$$w_{j \rightarrow i} P_j^{\text{eq}} = w_{i \rightarrow j} P_i^{\text{eq}}, \quad (3.2)$$

onde  $P^{\text{eq}}$  é a distribuição de equilíbrio. A distribuição de equilíbrio para porta-



dores de carga é a distribuição de Boltzmann<sup>2</sup>:

$$P_l^{\text{eq}} = \exp \left[ \frac{(\mu - \varepsilon_l)}{k_B T} \right], \quad (3.3)$$

onde  $\varepsilon_l$  é a energia associada ao microestado  $l$  e  $\mu$  é o potencial químico. Segue, portanto, das relações (3.2) e (3.3) que as taxas de *hopping* obedecem a expressão

$$w_{j \rightarrow i} = w_{i \rightarrow j} \exp \left[ \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k_B T} \right]. \quad (3.4)$$

Uma vez conhecidas as probabilidades  $P_i(t)$ , é possível calcular a evolução temporal de médias de grandezas dinâmicas,  $f(t)$ , através de

$$\langle f(t) \rangle = \frac{\sum_i P_i(t) f_i}{\sum_i P_i(t)}, \quad (3.5)$$

onde a soma  $i$  se estende sobre todos os microestados do sistema. A equação (3.1) pode ser reescrita do seguinte modo

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_{j=1}^N W_{ij} P_j(t), \quad (3.6)$$

onde  $N$  é o número total de estados e  $\mathbf{W}$  é a matriz das taxas de transição. A partir da Eq. (3.6) é simples mostrar a conservação das probabilidades dos microestados, isto é,  $\sum_i P_i(t) = \text{const.}$  A matriz estocástica  $\mathbf{W}$ , de ordem  $N \times N$ ,

---

<sup>2</sup>Caso o princípio de exclusão de Pauli não seja imposto, caso contrário, deve-se utilizar a distribuição de Fermi e a equação mestra (3.1) deve ser modificada.

### 3. Modelo de Equação Mestra para o transporte de carga em sistemas moleculares desordenados

contém as taxas de transição entre os sítios e é definida como

$$W_{ij} = \begin{cases} w_{j \rightarrow i} & \text{se } i \neq j, \\ -\sum_{k \neq i} w_{i \rightarrow k} & \text{se } i = j. \end{cases} \quad (3.7)$$

A solução formal da Eq. (3.6) é obtida por simples integração e se escreve, na notação vetorial, do seguinte modo

$$\mathbf{P}(t) = \exp(\mathbf{W}t) \cdot \mathbf{P}(0), \quad (3.8)$$

onde  $\mathbf{P}(0)$  é um vetor de estado inicial arbitrário.

As equações (3.6) e (3.8) evidenciam os autovalores e autovetores de  $\mathbf{W}$  como peças-chaves do problema. Devido ao fato de  $\mathbf{W}$  não ser simétrico, seus autovetores à esquerda e à direita não são o transposto conjugado um do outro. Os autovetores à direita e à esquerda são definidos, respectivamente, através das equações

$$\mathbf{W} \cdot \mathbf{z}_\lambda^R = \lambda \mathbf{z}_\lambda^R, \quad (3.9)$$

$$\mathbf{z}_\lambda^L \cdot \mathbf{W} = \lambda \mathbf{z}_\lambda^L, \quad (3.10)$$

onde  $\mathbf{z}_\lambda^R$  é o autovetor à direita (um vetor coluna),  $\mathbf{z}_\lambda^L$  é o autovetor à esquerda (um vetor linha) e  $\lambda$  é o autovalor correspondente. Os autovetores de  $\mathbf{W}$  formam um conjunto completo e podem ser normalizados de modo a satisfazer:

$$\mathbf{z}_{\lambda'}^L \cdot \mathbf{z}_\lambda^R = \delta_{\lambda\lambda'} \quad (3.11)$$

e

$$\sum_{\lambda} \mathbf{z}_\lambda^R \mathbf{z}_\lambda^L = \mathbb{I}_{N \times N}, \quad (3.12)$$

onde  $\mathbb{I}_{N \times N}$  é a matriz identidade (de ordem  $N$ ). A Eq. (3.11) é a condição de ortonormalidade, e a Eq. (3.12) é a condição de completeza da base formada pelos autovetores de  $\mathbf{W}$ . As equações (3.11) e (3.12) foram escritas como se os autovalores fossem não degenerados, mas a teoria a ser desenvolvida não depende dessa hipótese. A evolução temporal do vetor de estado (3.8) é, portanto,

$$\mathbf{P}(t) = \sum_{\lambda} e^{\lambda t} \mathbf{z}_{\lambda}^R [\mathbf{z}_{\lambda}^L \cdot \mathbf{P}(0)]. \quad (3.13)$$

As observações pertinentes aos autovalores de  $\mathbf{W}$  são (supondo que as taxas de transição da matriz  $\mathbf{W}$  respeitem o balanço detalhado) [51]:

1. todos os autovalores são reais;
2. quando o sistema é fechado<sup>3</sup> (caso discutido nessa Tese),  $\mathbf{W}$  tem pelo menos um autovalor nulo com autovetor  $\mathbf{z}_{\lambda}^R$  correspondendo à distribuição de Boltzmann e  $\mathbf{z}_{\lambda}^L$  ao vetor com todas as entradas iguais a um. Os demais autovalores são todos negativos. Se o sistema for ergódico (se qualquer sítio puder ser atingido a partir de qualquer outro sítio em um número finito de transições) o estado de autovalor nulo é único, ou seja;

$$(z_{\text{eq}}^L)_i = 1, \quad (z_{\text{eq}}^R)_i = \frac{e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{Z}, \quad (3.14)$$

onde  $Z = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/k_B T)$  é a função de partição.

3. quando o sistema é aberto, todos os autovalores são negativos. Qualquer condição inicial converge, para  $t \rightarrow \infty$ , para o vetor nulo  $\mathbf{P}(t \rightarrow \infty) = 0$ ;

---

<sup>3</sup>Em um sistema fechado as transições ocorrem entre estados internos à fronteira que determina o sistema (transições internas), enquanto que em um sistema aberto, além das transições internas, pode haver também transições envolvendo estados que não pertencem ao sistema. Portanto, em um sistema fechado e ergódico qualquer estado inicial  $\mathbf{P}(0)$  converge a longos tempos para  $\mathbf{P}^{\text{eq}}$ .

### 3. Modelo de Equação Mestra para o transporte de carga em sistemas moleculares desordenados

4. o autovalor negativo mais próximo do autovalor de equilíbrio,  $\lambda_{\text{eq}} = 0$ , aponta a escala de tempo com que o estado inicial irá atingir o estado de equilíbrio termodinâmico. Este autovalor recebe o nome especial de autovalor de relaxação,  $\lambda_{\text{rel}}$ .

Equações mestras têm sido aplicadas para modelar matematicamente uma variedade de sistemas físicos, químicos e biológicos fora de equilíbrio, veja por exemplo [1, 51, 52] para aplicações relacionadas à dinâmica de reações químicas, transporte de carga, dinâmica de populações etc.

### O Modelo de *Hopping* Genérico

No caso de transporte em sistemas moleculares desordenados, os microestados são *orbitais moleculares* (ou sítios) localizados nas moléculas individuais. Dessa maneira  $P_i(t)$  é a probabilidade de ocupação eletrônica do orbital (sítio)  $i$  no instante  $t$ . O sistema consiste em uma rede cúbica de sítios<sup>4</sup> com parâmetro de rede  $a$  e contendo  $N = N_x N_y N_z$  sítios. A Figura 3.1 ilustra de forma esquemática um sistema molecular desordenado. Nessa ilustração, o portador de carga (por exemplo, elétron ou buraco) sofre uma transição (salto) de um sítio com energia  $\varepsilon_i$  para um sítio primeiro vizinho com energia  $\varepsilon_j$ . O peso estatístico da transição é dado pela taxa de *hopping*  $w_{i \rightarrow j}$ , que é função apenas da diferença de energia entre os orbitais e da temperatura.

O modelo adotado nesta Tese para descrever o transporte no sistema desordenado é uma generalização do Modelo da Desordem Gaussiana (GDM) [6, 7, 53, 54]. O GDM, na sua versão mais simples, associa uma distribuição Gaussiana descorrelacionada aos orbitais LUMO<sup>5</sup> (orbital molecular desocupado de

---

<sup>4</sup>Ou rede quadrada no caso 2D ou uma rede linear no caso 1D.

<sup>5</sup>*Lowest unoccupied molecular orbital.*

menor energia) e HOMO<sup>6</sup> (orbital molecular ocupado de maior energia) nos quais o transporte de elétrons e buracos ocorre respectivamente. No entanto, a presente Tese não se restringe a uma forma específica para a distribuição de energia dos sítios e assume apenas que seus elementos são descorrelacionados. Para fins de apresentação, optou-se em ilustrar os resultados gerais obtidos (ver próximo capítulo) com as seguintes distribuições:

1. No contexto de semicondutores orgânicos desordenados a distribuição Gaussiana é comumente adotada [6, 7, 55]

$$p(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp(-\varepsilon^2/2\sigma^2), \quad (3.15)$$

onde a variância,  $\sigma$ , é o parâmetro que caracteriza o nível de desordem.

2. No contexto de semicondutores inorgânicos amorfos (por exemplo, Silício) a distribuição exponencial é mais adequada [55, 56]

$$p(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon_0} \exp(\varepsilon/\varepsilon_0), \quad (\varepsilon < 0), \quad (3.16)$$

onde  $\varepsilon_0$  é o parâmetro que caracteriza o nível de desordem. A expressão (3.16) não leva em conta estados estendidos acima da borda de mobilidade ( $\varepsilon \geq 0$ ).

A taxa de *hopping* tem sua origem em processos microscópicos, e sua forma depende do sistema molecular específico que se deseja modelar. No caso particular de ausência de desordem morfológica, a taxa de *hopping* é tipicamente uma função da diferença de energia entre os orbitais localizados e da temperatura,

---

<sup>6</sup> *Highest occupied molecular orbital.*

### 3. Modelo de Equação Mestra para o transporte de carga em sistemas moleculares desordenados

como é o caso da taxa simétrica,

$$w_{i \rightarrow j} = w_0 \exp[(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/2k_B T], \quad (3.17)$$

ou ainda da taxa de Miller-Abrahams [57],

$$w_{i \rightarrow j} = w_0 \min\{1, \exp[-(\varepsilon_j - \varepsilon_i)/k_B T]\}, \quad (3.18)$$

onde  $w_0$  é um prefator que fixa a unidade de frequência.

O modelo de *hopping* genérico adotado nesta Tese não se restringe a uma forma particular da taxa de *hopping*, e as taxas descritas acima, Eqs. (3.17) e (3.18), servem apenas para ilustrar os resultados obtidos. Outras taxas podem ser utilizadas desde que obedeçam ao princípio do balanço detalhado.

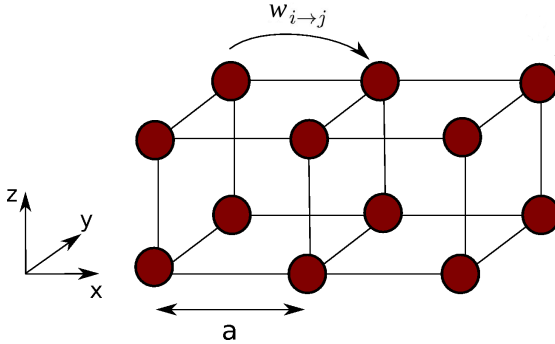


Figura 3.1.: Ilustração de um sistema molecular desordenado, que consiste em uma rede cúbica de sítios com parâmetro de rede  $a$  e com *hopping* entre primeiros vizinhos. Os círculos vermelhos representam os orbitais moleculares localizados (um por sítio).

## 4. Resultados e Discussão

O presente Capítulo é uma compilação dos resultados principais desta pesquisa, que contempla expressões analíticas exatas e aproximadas, assim como simulações numéricas de sistemas pequenos. O Capítulo está dividido em três seções. Na primeira seção é apresentada a conexão entre o modelo de *hopping* genérico e o modelo de Anderson. Esta conexão foi crucial para o desenvolvimento da pesquisa como um todo. Na segunda seção, são discutidas as características gerais do efeito da desordem energética no espectro e nos autovetores da matriz estocástica de taxas para uma cadeia linear de sítios. Como exemplo concreto, resultados explícitos são fornecidos apenas para a distribuição de energia Gaussiana, Eq. (3.15), e para a taxa de *hopping* simétrica, Eq. (3.17). Na terceira seção é discutido o problema do tempo de relaxação,  $\tau_{\text{rel}}$ , para uma cadeia linear de sítios. Através de um cálculo perturbativo, a dependência de  $\tau_{\text{rel}}$  com a desordem é obtida analiticamente para qualquer distribuição de energia e taxa de *hopping*. O leitor pode encontrar os resultados dessa seção publicados na referência [31].

### 4.1. Equivalência entre os modelos de *hopping* e Anderson

Para mostrar a equivalência, em tempo imaginário, entre os modelos de *hopping* e Anderson, as equações fundamentais que descrevem esses modelos serão apresentadas novamente por questões de clareza. O modelo de *hopping* baseia-se na

#### 4. Resultados e Discussão

seguinte equação dinâmica para a ocupação dos orbitais moleculares localizados

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_{j=1}^N W_{ij} P_j(t), \quad (4.1)$$

onde

$$W_{ij} = \begin{cases} w_{j \rightarrow i} & \text{se } i \neq j, \\ -\sum_{k \neq i} w_{i \rightarrow k} & \text{se } i = j, \end{cases} \quad (4.2)$$

é a matriz estocástica de taxas.

A equação dinâmica do modelo de Anderson para a função de onda é a equação de Schrödinger ( $|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t)|i\rangle$ )

$$i\hbar \frac{dc_i(t)}{dt} = \sum_j H_{ij} c_j(t), \quad (4.3)$$

onde

$$H_{ij} = \begin{cases} J & \text{se } i \neq j, \\ u_i & \text{se } i = j, \end{cases} \quad (4.4)$$

é o Hamiltoniano de Anderson. Em ambos os modelos assume-se apenas acoplamento entre primeiros vizinhos.

Notam-se duas diferenças fundamentais entre as equações (4.1) e (4.3) que merecem destaque:

1. o espaço vetorial da equação (4.1) é real enquanto que o da equação (4.3) é complexo. Desse modo efeitos de interferência entre as probabilidades de ocupação dos estados eletrônicos localizados estão ausentes na equação mestra.
2. a matriz  $\mathbf{H}$  é hermitiana enquanto que a matriz  $\mathbf{W}$  é real, porém não simétrica (de fato, o balanço detalhado impõe  $w_{j \rightarrow i}/w_{i \rightarrow j} = \exp\left[\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k_B T}\right]$ ).



#### 4.1. Equivalência entre os modelos de *hopping* e Anderson

Embora a matriz  $W$  seja não simétrica, o seu espectro é o mesmo de uma matriz simétrica  $S$  visto que as taxas de *hopping* respeitam o balanço detalhado. A simetrização da matriz  $W$  resulta na seguinte matriz simétrica [1]

$$S_{ij} = e^{\varepsilon_i/2k_B T} W_{ij} e^{-\varepsilon_j/2k_B T}. \quad (4.5)$$

Os autovetores de  $W$  e  $S$  estão relacionados através das relações

$$z_i^R \propto e^{-\varepsilon_i/2k_B T} v_i, \quad z_i^L \propto e^{\varepsilon_i/2k_B T} v_i, \quad (4.6)$$

onde  $z_i^L$  e  $z_i^R$  são a  $i$ -ésima componente dos autovetores a esquerda e a direita de  $W$ , respectivamente, e  $v_i$  é a  $i$ -ésima componente do autovetor da matriz  $S$ .

Percebe-se que no caso particular de taxas de *hopping* simétricas, Eq. (3.17), a matriz  $S$  tem apenas desordem diagonal,  $S_{ii} = -\omega_0 \sum_k \exp[-(\varepsilon_k - \varepsilon_i)/2k_B T]$ , visto que os elementos fora da diagonal ( $i$  e  $j$  primeiros vizinhos) são constantes e iguais a  $S_{ij} = w_0$ . Para outros tipos de taxa de *hopping* os elementos fora da diagonal são aleatórios, como é o caso da taxa de Miller-Abrahams, no qual  $S_{ij} = \omega_0 \exp[-|\varepsilon_i - \varepsilon_j|/2k_B T]$ . Além disso, os elementos diagonais da matriz  $S$  são sempre correlacionados para qualquer taxa, mesmo que as energias nos sítios  $\varepsilon_i$  sejam distribuídas independentemente. Considere, por exemplo, uma cadeia linear de sítios. O elemento diagonal da linha  $i$  envolve uma soma sobre as taxas de *saída* do sítio  $i$  na forma  $S_{ii} = -w_{i \rightarrow i+1} - w_{i \rightarrow i-1}$ . O elemento diagonal  $S_{jj}$ , com  $j \neq i$ , não possui energias em comum somente para  $j > i + 2$  ou  $j < i - 2$ . Desse modo a correlação nos elementos diagonais da matriz  $S$  em 1D se estende a sítios segundos vizinhos (para o caso particular de uma distribuição de energia  $p(\varepsilon)$  decorrelacionada).

A função de distribuição de probabilidade dos elementos diagonais da matriz

#### 4. Resultados e Discussão

S pode ser obtida da expressão:

$$p(S_{ii}) = \int d\mathbf{w} p(w_{i \rightarrow k_1}, \dots, w_{i \rightarrow k_z}) \delta\left(S_{ii} + \sum_k w_{i \rightarrow k}\right), \quad (4.7)$$

onde  $p(w_{i \rightarrow k_1}, \dots, w_{i \rightarrow k_z})$  é a função de distribuição de probabilidade conjunta das taxas de *hopping* que *saem* do sítio  $i$ . O cálculo exato de (4.7) é bastante complexo devido a presença de correlação nas taxas  $w_{i \rightarrow k}$  e não nas energias. Na seção 4.2 será obtido um resultado aproximado para  $p(S_{ii})$  no caso de uma cadeia linear de sítios descrita pelas equações (3.15) e (3.17).

Em resumo, o espectro da matriz  $W$  é equivalente ao espectro da matriz Hamiltoniana do modelo de Anderson, com desordem diagonal correlacionada. Como mencionado no primeiro Capítulo (Introdução), a correlação entre os elementos diagonais da matriz do modelo de Anderson produz autovetores estendidos que sobrevivem a qualquer grau de desordem [25, 26], mesmo em uma dimensão espacial. Este estado estendido, no caso do modelo de *hopping*, é o estado de equilíbrio termodinâmico, ou seja,

$$(z_{\text{eq}}^L)_i = 1, \quad (z_{\text{eq}}^R)_i = \frac{e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{Z}, \quad (v_{\text{eq}})_i \propto e^{-\varepsilon_i/2k_B T}, \quad (4.8)$$

onde  $Z = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/k_B T)$  é a função de partição no ensemble canônico.

Do ponto de vista do formalismo da equação mestra, a existência do autovalor estendido de equilíbrio é consequência trivial do balanço detalhado. No entanto, dada a analogia com o modelo de Anderson, a existência do autovalor estendido pode ser interpretada como consequência da correlação entre os elementos diagonais da matriz  $S$ .

Na seção 4.2 a seguir será investigado o efeito da desordem energética no espectro e nos autovetores da matriz  $W$  para uma cadeia linear de sítios. Será

fornecida uma expressão aproximada para a DOS na borda esquerda do espectro, assim como uma visão geral da localização dos autovetores a esquerda  $z_i^L$  e a direita  $z_i^R$  nesta região. As propriedades do espectro e dos autovetores na borda direita da DOS estão relacionadas ao problema do tempo de relaxação. A seção 4.3 será dedicada exclusivamente para abordar essas propriedades. Por exemplo, para que o tempo de relaxação seja universal, isto é, independa da condição inicial  $\mathbf{P}(0)$ , é necessário que o autovetor de relaxação a esquerda seja estendido. Esta e outras características serão abordadas mais adiante.

## 4.2. Aspectos gerais do espectro e dos autovetores da matriz $W$

De acordo com a Eq. (3.13), os autovalores e autovetores da matriz  $W$  ditam os aspectos dinâmicos do processo de relaxação no modelo de *hopping*. Esta observação justifica a investigação numérica e analítica do efeito da desordem no espectro e nos autovetores da matriz  $W$ . Esta seção destina-se a apresentar os aspectos gerais desse efeito para um caso particular do modelo de *hopping*.

Os autovalores e autovetores de  $W$  foram calculados numericamente através das seguintes rotinas do LAPACK (*Linear Algebra Package*) [58]: *dgebal*, *dgehrd*, *dorghr*, *dhseqr*, *dtrevc* e *dgebak*. Além disso, os resultados exibidos, a menos que se faça menção explícita em contrário, correspondem a médias sobre várias realizações da desordem. Este procedimento tem a finalidade de suavizar as dispersões nos dados numéricos de origem estatística.

### Caso particular do modelo de *hopping*: desordem Gaussiana e taxas de *hopping* simétricas

Como exemplo concreto, optou-se em analisar um caso particular do modelo de *hopping*, que consiste em uma cadeia linear com  $N$  sítios, distribuição Gaussiana para a energia dos sítios, Eq. (3.15), taxas de *hopping* simétricas entre primeiros vizinhos, Eq. (3.17), e condições periódicas de contorno. Os parâmetros do modelo são: (i)  $s = \sigma/k_B T$  (largura da distribuição Gaussiana em unidade de  $k_B T$ ) e (ii)  $N$  (número de sítios da cadeia linear).

A Figura 4.1 exhibe a densidade de estados (DOS) da matriz  $W$  para  $N = 1.000$ ,  $s = 0.3$  e  $s = 1$ . A DOS média é definida a partir da expressão usual

$$g(\lambda) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\lambda - \lambda_i) \right\rangle, \quad (4.9)$$

#### 4.2. Aspectos gerais do espectro e dos autovetores da matriz $W$

onde o fator  $N$  reflete a normalização, ou seja,  $\int g(\lambda)d\lambda = 1$ ,  $\lambda_i$  é o  $i$ -ésimo autovalor de  $W$  e  $\langle \dots \rangle$  é uma média sobre a distribuição de energia dos sítios  $p(\varepsilon)$ . No caso numérico a média é feita sobre o espectro de vários sistemas de  $N$  sítios com diferentes configurações de energia.

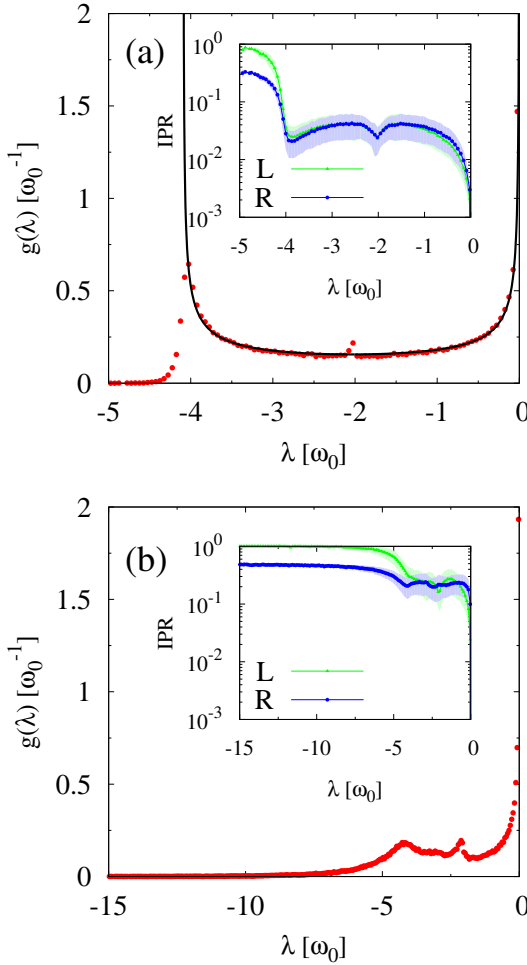


Figura 4.1.: DOS numérica (normalizada) de uma cadeia com 1.000 sítios (distribuição Gaussiana e taxas de *hopping* simétricas entre primeiros vizinhos). Painel (a)  $s = \sigma/k_B T = 0.3$  e painel (b)  $s = 1$ . O IPR dos autovetores a esquerda (L) e a direita (R) da matriz  $W$  são exibidos nos quadros internos. A linha contínua no painel (a) corresponde a DOS da matriz  $\langle W \rangle$  (cálculo no apêndice), uma ótima aproximação para pequenos valores de desordem. Os pontos numéricos correspondem a uma média sobre 100 realizações da desordem. As regiões sombreadas nos quadros internos correspondem ao desvio padrão dos IPRs a esquerda e a direita.

#### 4.2. Aspectos gerais do espectro e dos autovetores da matriz $W$

A DOS do sistema fracamente desordenado ( $s = 0.3$ ) é similar à DOS de um sistema ordenado ( $s = 0$ ), e possui uma banda que se estende aproximadamente entre  $-4w_0$  e  $0$ . O efeito da desordem é o de promover o surgimento de uma cauda na borda esquerda da densidade de estados (LBE - *Left Band Edge*), que aumenta rapidamente com o aumento da desordem. Por outro lado, a borda direita da densidade de estados (RBE - *Right Band Edge*) parece manter a forma  $|\lambda|^{-1/2}$  mesmo na presença de desordem. A relação (4.6) entre os autovetores a direita e a esquerda da matriz  $W$  e o autovetor da matriz  $S$  implica que os IPRs dos três autovetores são similares, assim como sua natureza localizada ou estendida.

##### **IPR<sub>L</sub> = 1 (Borda esquerda da DOS)**

O IPR dos autovetores a esquerda (L) e a direita (R) da matriz  $W$  estão exibidos nos quadros internos da Figura 4.1. Percebe-se que os autovetores na borda esquerda da DOS estão localizados em poucos sítios da cadeia linear, em particular,  $\text{IPR}_L \rightarrow 1$  e  $\text{IPR}_R \rightarrow 0.5$ .

Para determinar completamente os autovetores  $\mathbf{z}^L$  e  $\mathbf{z}^R$  é necessário fixar duas condições de normalização. Além da condição (3.11) será adotada a normalização

$$\sum_n |z_n^L| = 1. \quad (4.10)$$

Nota-se que  $\text{IPR}_L = 1$  significa que o estado se localiza sobre um único sítio  $n_0$ . Portanto, o autovetor a esquerda deve assumir a forma  $z_n^L = \delta_{n,n_0}$  de modo a satisfazer, simultaneamente, a Eq. (4.10) e  $\text{IPR}_L = 1$ . A equação de autovalores,

#### 4. Resultados e Discussão

Eq. (3.9), fornece a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}\sum_k \delta_{k,n_0} W_{k,n} &= \lambda \delta_{n,n_0}, \\ W_{n_0,n} &= \lambda \delta_{n,n_0}.\end{aligned}\tag{4.11}$$

Essa última equação implica que o elemento diagonal da linha  $n_0$  da matriz  $W$  deve ser dominante, ou seja:

$$|W_{n_0,n_0}| \gg \max\{W_{n_0,m}\}, \quad (m \neq n_0),\tag{4.12}$$

e o autovalor associado deve ser

$$\lambda = W_{n_0,n_0}.\tag{4.13}$$

De acordo com a Eq. (3.7), o elemento diagonal se escreve

$$W_{n_0,n_0} = - \sum_z w_{n_0 \rightarrow n_0+z} = -\omega_0 \sum_z \exp [(\varepsilon_{n_0} - \varepsilon_{n_0+z})/2k_B T],\tag{4.14}$$

onde a soma se estende sobre os  $z$  sítios primeiros vizinhos.

A condição (4.12) implica que a taxa total de *saída* do sítio  $n_0$  tem que ser muito maior que a maior taxa de *entrada* do sítio  $n_0$ . Isso implica em: (i) a energia do sítio  $n_0$  deve ser maior do que pelo menos um dos seus primeiros vizinhos e, (ii) a energia do outro sítio vizinho não pode ser muito maior do que  $n_0$ . Essas duas condições estão ilustradas na Figura 4.2.



## 4.2. Aspectos gerais do espectro e dos autovetores da matriz $W$

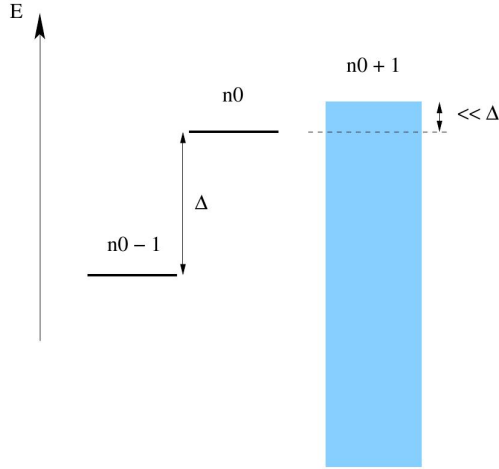


Figura 4.2.: Ilustração do diagrama de energia dos sítios na vizinhança de um autovetor a esquerda localizado sobre  $n_0$ . A faixa azul representa o intervalo de energia permitido para o sítio  $n_0 + 1$  de modo que a condição (4.12) seja satisfeita. Os papéis desempenhados pelos sítios  $n_0 + 1$  e  $n_0 - 1$  podem ser trocados e não alteram a situação física.

Há uma condição adicional fraca sobre a energia  $\varepsilon_{n_0}$  oriunda da condição de ortogonalidade, Eq. (3.11), entre o estado localizado  $z_n^L = \delta_{n,n_0}$  de autovalor  $\lambda = W_{n_0,n_0}$  e o estado estendido de equilíbrio  $(z_{\text{eq}}^R)_n = e^{-\beta\varepsilon_n}/Z$  de autovalor  $\lambda_{\text{eq}} = 0$ :

$$\sum_n z_n^L (z_{\text{eq}}^R)_n = e^{-\beta\varepsilon_{n_0}}/Z = 0. \quad (4.15)$$

Esta condição não pode ser satisfeita *exatamente* e deve ser interpretada como  $e^{-\beta\varepsilon_{n_0}}/Z \ll 1$ . No limite termodinâmico, a função de partição é aproximada

#### 4. Resultados e Discussão

pelo seu valor médio

$$\langle Z \rangle = \left\langle \sum_i \exp(-\varepsilon_i/k_B T) \right\rangle = N \left\langle \exp(-\varepsilon/k_B T) \right\rangle \quad (4.16)$$

$$= N e^{\beta^2 \sigma^2 / 2}, \quad (4.17)$$

e, portanto,

$$\beta \varepsilon_{n_0} \gg - \left( \log N + \frac{\beta^2 \sigma^2}{2} \right). \quad (4.18)$$

A grande maioria dos autovetores a esquerda localizados sobre um único sítio possui energia  $\varepsilon_{n_0}$  que satisfaz a condição acima.

#### **IPR<sub>R</sub> = 0.5 (Borda esquerda da DOS)**

As restrições sobre as componentes do autovetor  $\mathbf{z}^R$  são obtidas a partir da condição de normalização com o autovetor a esquerda correspondente,  $z_n^L = \delta_{n,n_0}$ , e da condição de ortogonalidade com o autovetor de equilíbrio  $(z_{\text{eq}}^L)_n = 1$ . Para que o autovetor possua  $\text{IPR}_R = 0.5$ , como indicado numericamente na Figura 4.1, a única alternativa é  $z_n^R = \delta_{n,n_0} - \delta_{n,m_0}$ . Para que esse estado seja autovetor a direita de  $\mathbf{W}$  com autovalor  $\lambda = W_{n_0,n_0}$ , a equação de autovalores, Eq. (3.9), deve ser necessariamente satisfeita

$$\begin{aligned} \sum_k W_{n,k} (\delta_{k,n_0} - \delta_{k,m_0}) &= W_{n_0,n_0} (\delta_{n,n_0} - \delta_{n,m_0}), \\ W_{n,n_0} - W_{n,m_0} &= W_{n_0,n_0} (\delta_{n,n_0} - \delta_{n,m_0}). \end{aligned} \quad (4.19)$$

A equação (4.19) fornece as restrições adicionais sobre as energias dos sítios vizinhos aos sítios  $n_0$  e  $m_0$ . Essencialmente, deve-se analisar a equação (4.19) em três casos distintos. Cada caso tem uma consequência diferente e todas as consequências devem ser satisfeitas simultaneamente.

## 4.2. Aspectos gerais do espectro e dos autovetores da matriz $W$

1.  $n = n_0$ , implica em

$$\frac{W_{n_0, n_0} - W_{n_0, m_0}}{W_{n_0, n_0}} = 1. \quad (4.20)$$

Esta condição é satisfeita exatamente se  $m_0$  não for primeiro vizinho de  $n_0$ , pois  $w_{m_0 \rightarrow n_0} = W_{n_0, m_0} = 0$  (devido ao acoplamento não nulo apenas entre sítios primeiros vizinhos). Caso  $m_0$  seja primeiro vizinho de  $n_0$ ,  $\varepsilon_{m_0}$  deve ser apreciavelmente menor do que  $\varepsilon_{n_0}$ , de modo que  $W_{n_0, m_0} \ll 1$  e que está em conformidade com a condição (4.12), ou seja,  $W_{n_0, m_0} \ll |W_{n_0, n_0}|$  (esta situação corresponde à ilustração da Figura 4.2 com  $m_0 = n_0 - 1$ ).

2.  $n = m_0$ , implica em

$$\frac{W_{m_0, n_0} - W_{m_0, m_0}}{W_{n_0, n_0}} = -1. \quad (4.21)$$

Esta condição é muito difícil de ser satisfeita se  $m_0$  não for primeiro vizinho de  $n_0$ , pois neste caso a energia de  $m_0$  e de seus primeiros vizinhos deve ser tal que  $W_{m_0, m_0} = W_{n_0, n_0}$ . Por outro lado, se  $m_0$  for primeiro vizinho de  $n_0$  a equação (4.21) fornece duas restrições adicionais nas energias dos sítios: (i) a taxa de saída  $w_{n_0 \rightarrow m_0}$  deve ser a taxa de saída dominante do sítio  $n_0$ , neste caso  $|W_{n_0, n_0}| \sim W_{m_0, n_0}$ ; (ii) as taxas de saída do sítio  $m_0$  devem ser menores do que as taxas de saída do sítio  $n_0$  e, portanto,  $|W_{m_0, m_0}| \ll |W_{n_0, n_0}|$ .

As condições (i) e (ii) revelam que  $m_0$  desempenha o papel do sítio  $n_0 - 1$  na Figura 4.2 e impõem um limite inferior na energia do sítio  $n_0 + 1$  (condição (i)) e um limite inferior na energia do sítio  $m_0 - 1$  (condição (ii)). A Figura 4.3 exibe o diagrama de energia final para um estado localizado na borda esquerda da DOS com  $\text{IPR}_L = 1.0$  e  $\text{IPR}_R = 0.5$ , a partir das considerações

#### 4. Resultados e Discussão

feitas acima, fruto das condições (4.12), (4.20) e (4.21).

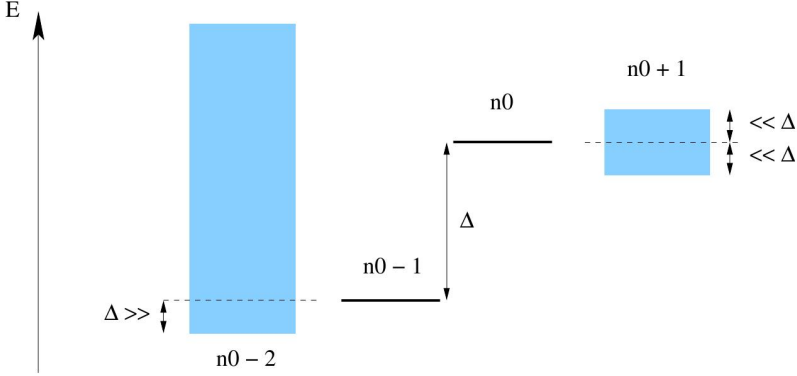


Figura 4.3.: Diagrama de energia dos sítios na vizinhança de um estado localizado com  $\text{IPR}_L = 1.0$  e  $\text{IPR}_R = 0.5$ . Ilustração de um caso particular correspondente a  $z_n^L = \delta_{n,n_0}$  e  $z_n^R = \delta_{n,n_0} - \delta_{n,n_0-1}$ . As faixas azuis representam os intervalos de energia permitidos para os sítios  $n_0 - 2$  e  $n_0 + 1$  de modo que as condições (4.12), (4.20) e (4.21) sejam simultaneamente satisfeitas.

3.  $n \neq \{n_0, m_0\}$ , implica em

$$\frac{W_{n,n_0} - W_{n,m_0}}{W_{n_0,n_0}} = 0. \quad (4.22)$$

Esta condição é satisfeita exatamente se  $n$  não for primeiro vizinho dos sítios  $n_0$  e  $m_0$ . Caso contrário, as condições adicionais (i) e (ii) acima mencionadas garantem que a Eq. (4.22) será aproximadamente satisfeita. Considere, por exemplo,  $n = m_0 - 1$ . De acordo com a Figura 4.3 tem-se que  $W_{m_0-1,m_0} = W_{n_0-2,n_0-1} \ll |W_{n_0,n_0}|$ . Considere ainda o caso onde

#### 4.2. Aspectos gerais do espectro e dos autovetores da matriz $W$

$n = n_0 + 1$ . Da mesma maneira tem-se que  $W_{n_0+1, n_0} \ll |W_{n_0, n_0}|$ . Deste modo, a Eq. (4.22) não fornece restrições adicionais sobre as energias dos sítios.

As inferências discutidas acima foram verificadas numericamente com o cálculo dos autovetores a esquerda e a direita da matriz  $W$ . A Figura 4.4 ilustra um caso particular para um sistema com  $N = 1000$  sítios, distribuição Gaussiana, taxas simétricas e condições periódicas de contorno.

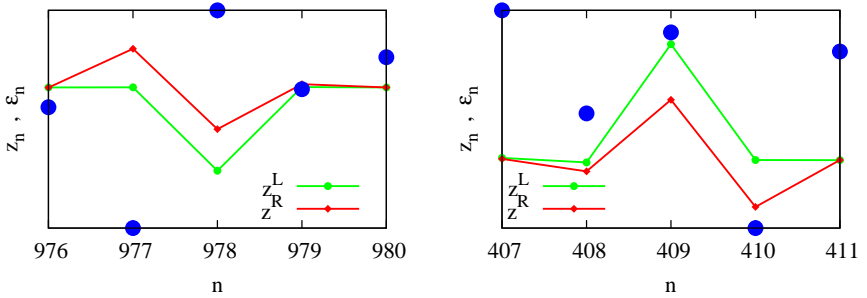


Figura 4.4.: Autovetores a esquerda,  $z^L$ , e a direita,  $z^R$ , da matriz estocástica  $W$  na borda esquerda da DOS com  $\text{IPR}_L \sim 1$  e  $\text{IPR}_R \sim 0.5$ , para uma realização particular da desordem. Distribuição Gaussiana de energia, taxas simétricas,  $N = 1.000$  sítios e  $s = \sigma/k_B T = 2$ . A energia dos sítios é ilustrada nos pontos azuis. Na imagem da esquerda o autovetor  $z^L$  está localizado sobre o sítio  $n_0 = 978$ , e a taxa de saída dominante é  $w_{978 \rightarrow 977}$ . Na imagem da direita o autovetor  $z^L$  está localizado sobre o sítio  $n_0 = 409$ , e a taxa de saída dominante é  $w_{409 \rightarrow 410}$ . Em ambos os casos apresentados as energias dos sítios satisfazem as condições (4.12), (4.20) e (4.21).

### Forma assintótica de $p(S_{ii})$

O propósito dessa seção é obter a forma assintótica da distribuição de probabilidade dos elementos diagonais da matriz  $S$ . A forma assintótica de  $p(S_{ii})$ , como ilustrado a seguir, é fundamental para obter uma expressão analítica aproximada da DOS, Eq. (4.9), na borda esquerda do espectro, dado que  $\lambda = W_{n_0, n_0} = S_{n_0, n_0}$  (essa expressão é válida apenas na borda esquerda do espectro).

O cálculo exato de  $p(S_{ii})$ , Eq. (4.7), é bastante complexo devido a correlação nas taxas de saída. No entanto, a correlação entre diferentes taxas de saída (a partir de um mesmo sítio  $i$ ) torna-se irrelevante para altas desordens. Este fato é justificado a partir da função de correlação das taxas de saída do sítio  $i$ :

$$\langle w_{i \rightarrow j} w_{i \rightarrow k} \rangle - \langle w_{i \rightarrow j} \rangle \langle w_{i \rightarrow k} \rangle = \begin{cases} e^{3s^2/4} - e^{s^2/2} & \text{se } j \neq k, \\ e^{s^2} - e^{s^2/2} & \text{se } j = k, \end{cases} \quad (4.23)$$

onde  $s = \sigma/k_B T$  é o parâmetro adimensional da desordem Gaussiana e  $w_0 = 1$ . A razão entre os dois casos, ( $j \neq k$ ) e ( $j = k$ ), é uma medida da importância da correlação. Para este sistema em particular, a razão decai com  $s$  tornando-se menor do que 2% para  $s = 4$ .

Caso se despreze a correlação entre as taxas de saída do sítio  $i$  (válido apenas quando  $s$  é grande o suficiente) a distribuição de probabilidade conjunta  $p(w_{i \rightarrow k_1}, \dots, w_{i \rightarrow k_z})$  torna-se simplesmente o produto das funções de distribuição de probabilidade das taxas de saída do sítio  $i$ , isto é,

$$p(w_{i \rightarrow k_1}, \dots, w_{i \rightarrow k_z}) = \prod_z p(w_{i \rightarrow k_z}). \quad (4.24)$$

No caso particular da distribuição Gaussiana e taxas de *hopping* simétricas,

#### 4.2. Aspectos gerais do espectro e dos autovetores da matriz $\mathbf{W}$

$p(w_{i \rightarrow k z})$  é simplesmente (a partir de uma integral gaussiana usual)

$$p(w) = \frac{1}{w\sqrt{\pi s^2}} \exp\left[-\frac{1}{s^2} \log^2 w\right]. \quad (4.25)$$

O cálculo de  $p(S_{ii})$  ainda é bastante complexo mesmo com a aproximação (4.24). Percebe-se a utilidade da análise numérica e analítica realizada nas seções anteriores, que identificou os autovalores na borda esquerda do espectro com os elementos diagonais da matriz  $\mathbf{S}$ , através da relação (ver Eq. (4.13))

$$\lambda = S_{n_0, n_0} = - \sum_k w_{n_0 \rightarrow k}.$$

Essa aproximação sugere a seguinte forma assintótica para a distribuição dos elementos diagonais da matriz  $\mathbf{S}$

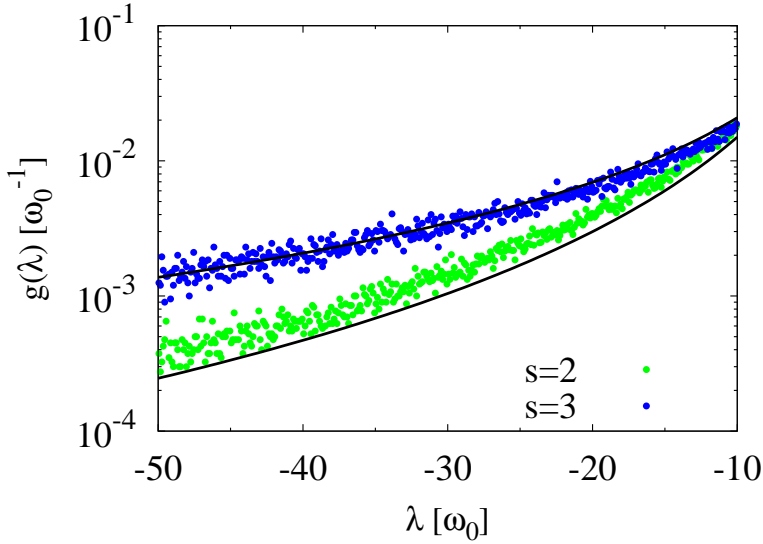


Figura 4.5.: Borda esquerda da DOS numérica de uma cadeia linear com 1.000 sítios e desordem (Gaussiana) efetiva  $s = 2$  e  $s = 3$ . A expressão analítica (4.27) é ilustrada através das linhas contínuas. A DOS numérica é uma média sobre 100 realizações da desordem.

$$p(S) \sim \frac{z}{|S|\sqrt{\pi s^2}} \exp\left[-\frac{1}{s^2} \log^2 |S|\right], \quad (S \sim -\infty), \quad (4.26)$$

onde  $z$  é o número de sítios primeiros vizinhos e  $s$  é grande o suficiente para que as taxas de saída a partir de um mesmo sítio sejam descorrelacionadas. Os elementos diagonais da matriz  $S$  possuem correlação de curto alcance e estão distribuídos assintoticamente (isto é, para  $S \sim -\infty$ ) através de uma distribuição log-normal.

Dada a correspondência entre  $\lambda$  e  $S_{ii}$ , a forma assintótica da densidade de



#### 4.2. Aspectos gerais do espectro e dos autovetores da matriz $W$

estados na borda esquerda do espectro deve ser bem aproximada, em 1D, por

$$g(\lambda) \sim \frac{2}{|\lambda|\sqrt{\pi s^2}} \exp\left(-\frac{\log^2 |\lambda|}{s^2}\right), \quad (\lambda \sim -\infty). \quad (4.27)$$

Na Figura 4.5 é feita a comparação entre a DOS aproximada, Eq. (4.27), e a DOS numérica de uma cadeia linear com  $N = 1.000$  sítios, e para dois valores da desordem efetiva,  $s = 2$  e  $s = 3$ . O acordo quantitativo é excelente, mesmo para um valor tão pequeno quanto  $s = 2$ .

#### Largura de banda

O maior autovalor, em módulo, da matriz  $W$  define a largura da banda de autovalores,  $B = |\lambda_{\max} - \lambda_{\text{eq}}|$ . A largura da banda para uma cadeia linear, contendo  $N$  sítios, pode ser estimada com o auxílio da Eq. (4.27). O argumento fundamental é que a probabilidade de ocorrência de um autovalor maior, em módulo, do que  $|\lambda_{\max}|$  deve ser da ordem de  $N^{-1}$ , ou seja,

$$\frac{1}{N} = \int_{-\infty}^{-B} g(\lambda) d\lambda = \text{erfc}\left(\frac{\log B}{s}\right). \quad (4.28)$$

Na Figura 4.6 a largura de banda de uma cadeia linear é ilustrada para diferentes valores de  $N$  e  $s$ . Os valores numéricos de  $B$ , obtidos via o método *power iteration* [59], são comparados com a previsão analítica, Eq. (4.28). O acordo quantitativo é excelente e mostra um aumento significativo de  $B$  com  $s$ , além de uma fraca dependência em  $N$ .

Os resultados principais com relação ao efeito da desordem no espectro e nos autovetores da matriz  $W$  são: (i) a largura da banda (ou o módulo do autovalor mais negativo) cresce com o aumento da desordem, Eq. (4.28), (ii) a Figura 4.1 sugere que os autovetores na borda esquerda da DOS são todos localizados

#### 4. Resultados e Discussão

sobre um ou dois sítios e (iii) os autovetores próximos ao autovalor de equilíbrio ( $\lambda_{\text{eq}} = 0$ ) são estendidos.

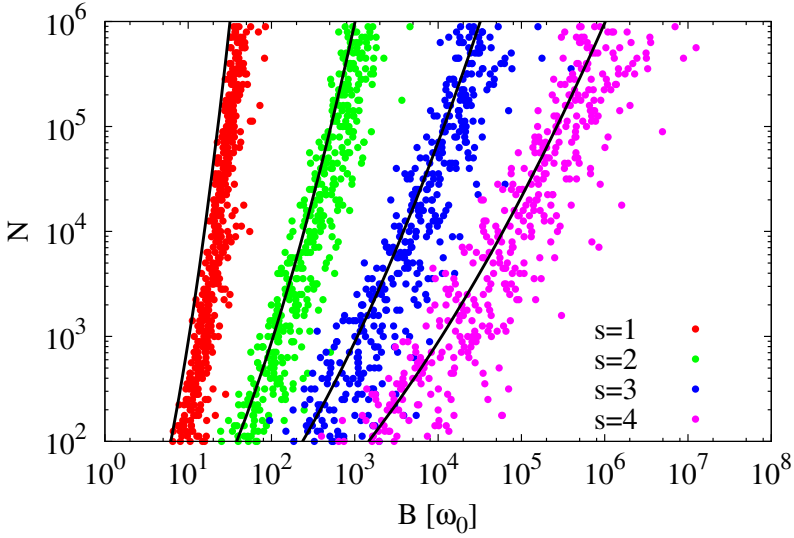


Figura 4.6.: Largura de banda, ou módulo do autovalor mais negativo da matriz  $W$ , em função do número de sítios de uma cadeia linear para diferentes valores de  $s$ . Utilizou-se 5 sementes diferentes para cada valor de  $(N, s)$ . As linhas contínuas correspondem a expressão analítica (4.28).

### 4.3. O Autovalor de Relaxação

As análises numéricas e analíticas realizadas nas seções anteriores serviram ao propósito de fornecer uma visão geral do efeito da desordem energética na borda esquerda do espectro da matriz de taxas  $W$ . Esta seção destina-se a investigar o efeito da desordem energética na borda direita do espectro, com vistas a considerar o problema do tempo de relaxação.

O tempo de relaxação,  $\tau_{\text{rel}}$ , é o tempo característico que uma excitação fora do equilíbrio, em um sistema fechado, leva para atingir o equilíbrio termodinâmico. O equilíbrio é alcançado através do contato com um reservatório térmico a temperatura  $T$ , que induz alterações nos microestados do sistema. O autovalor mais próximo do autovalor de equilíbrio ( $\lambda_{\text{eq}} = 0$ ), o autovalor de relaxação,  $\lambda_{\text{rel}}$ , é o autovalor que fixa a escala de tempo da relaxação. Ocorre que o tempo de relaxação, pode, eventualmente, depender do estado inicial fora do equilíbrio. Para que o tempo de relaxação seja independente do estado inicial  $\mathbf{P}(0)$  e, portanto, universal, é necessário que o autovetor à esquerda associado ao autovalor de relaxação seja estendido, pois dessa forma qualquer  $\mathbf{P}(0)$  terá sobreposição não nula com  $\mathbf{z}_{\text{rel}}^L$  (ver Eq. (3.13)).

Dada a analogia entre os modelos de *hopping* e Anderson, como exposto na Seção 4.1, foi adotado um método perturbativo utilizado no contexto do modelo de dímero aleatório (*random dimer model*) [26], que é um exemplo de modelo de Anderson com desordem diagonal correlacionada, para calcular o comprimento de localização dos autovetores e a DOS integrada próximo a um autovalor conhecido. O método funciona apenas em uma dimensão. No desenvolvimento a seguir, este método foi aplicado para uma cadeia linear contendo  $N$  sítios e para qualquer distribuição de energia dos sítios e taxas de *hopping* entre primeiros vizinhos. As taxas de *hopping* devem respeitar apenas o princípio do balanço detalhado

#### 4. Resultados e Discussão

e condições periódicas de contorno. A discussão que segue foi publicada no periódico *Journal of Chemical Physics* [31].

##### Sistema ordenado

Em um sistema ordenado, todas as taxas de *hopping* são iguais a 1 (em unidades tais que  $w_0 = 1$ ). O espectro da matriz de taxas  $\mathbf{W}$ , ou a versão simétrica  $\mathbf{S}$ , pode ser facilmente calculado [34]. O espectro se estende desde  $-4$  até  $0$ , veja Eq. (3.7), e a DOS próximo ao autovalor de equilíbrio possui a forma  $g(\lambda) \sim (2\pi\sqrt{|\lambda|})^{-1}$ . O autovalor de relaxação é duplamente degenerado,  $\lambda_{\text{rel}}^{\text{ord}} = -4\pi^2/N^2$  (ver cálculo no Apêndice), e o tempo de relaxação é, portanto,  $\tau_{\text{rel}}^{\text{ord}} = N^2/4\pi^2$ . O tempo de relaxação do sistema ordenado cresce com o quadrado do número de sítios.

##### Sistema desordenado

Em um sistema desordenado o procedimento para determinar numericamente  $\lambda_{\text{rel}}$  é extremamente complexo, devido aos aspectos de precisão, e lenta convergência dos métodos numéricos causados pela dependência  $N^{-2}$ . O cálculo perturbativo fornece uma alternativa para contornar esse problema. A partir das definições (adotadas por mera conveniência notacional)

$$z_n \equiv e^{-\varepsilon_n/2k_B T}, \quad R_n \equiv w_{n \rightarrow n+1}, \quad (4.29)$$

a equação de autovalores para a matriz  $\mathbf{S}$  torna-se,

$$(z_{n-1}R_{n-1}/z_n)v_{n-1} - (R_n + R_{n-1}z_{n-1}^2/z_n^2)v_n + (z_nR_n/z_{n+1})v_{n+1} = \lambda v_n. \quad (4.30)$$

A partir dessa equação é possível obter uma relação recursiva para a razão  $r_n \equiv v_{n+1}/v_n$ ,

$$(z_{n-1}R_{n-1}/z_n)r_{n-1}^{-1} - (R_n + R_{n-1}z_{n-1}^2/z_n^2) + (z_nR_n/z_{n+1})r_n = \lambda. \quad (4.31)$$

O método consiste em resolver a equação (4.31) perturbativamente em torno de um autovalor conhecido. No presente caso o único autovalor conhecido é o autovalor de equilíbrio,  $\lambda_{\text{eq}}$ , e os termos da expansão são  $\lambda = -\epsilon^2$  (veja a seguir porque não há termo linear) e  $r_n = r_n^{\text{eq}}(1 + a_n\epsilon + b_n\epsilon^2)$ , onde  $\epsilon \sim 1/N$ . O autovalor de equilíbrio possui  $\lambda_{\text{eq}} = 0$ ,  $v_n^{\text{eq}} = z_n$  e  $r_n^{\text{eq}} = z_{n+1}/z_n$ .

A substituição dessas expressões em (4.31) produz as seguintes relações de recorrência para  $a_n$  e  $b_n$ :

$$-\left(\frac{R_{n-1}z_{n-1}^2}{z_n^2}\right)a_{n-1} + R_na_n = 0 \quad (4.32)$$

e

$$-\left(\frac{R_{n-1}z_{n-1}^2}{z_n^2}\right)b_{n-1} + R_na_na_{n-1} + R_nb_n + 1 = 0. \quad (4.33)$$

A solução das equações (4.32) e (4.33), em função das constantes  $a_1$  e  $b_1$ , é obtida através de um processo iterativo, que resulta nas seguintes expressões

$$a_n = \frac{R_1z_1^2}{R_nz_n^2}a_1, \quad (4.34)$$

e

$$b_n = -\sum_{k=2}^n \frac{z_k^2}{R_nz_n^2} - a_1^2 \sum_{k=1}^{n-1} \frac{R_1^2z_1^4}{R_nz_n^2R_kz_k^2} + b_1 \frac{R_1z_1^2}{R_nz_n^2}. \quad (4.35)$$

Por questões de consistência,  $a_n$  e  $b_n$  devem ser de ordem  $\mathcal{O}(1)$ . A ausência do termo linear na expansão do autovalor produz  $a_n$  de ordem  $\mathcal{O}(1)$ . Para  $b_n$  a única alternativa é fixar o valor de  $a_1$  de forma que as duas somas em (4.35) se

#### 4. Resultados e Discussão

cancelam no limite de  $n \rightarrow \infty$ . De acordo com essa observação, o valor de  $a_1$  é

$$a_1 = \frac{i}{R_1 z_1^2} \left( \frac{\langle z_k^2 \rangle}{\langle R_k^{-1} z_k^{-2} \rangle} \right)^{1/2}, \quad (4.36)$$

onde  $\langle \dots \rangle$  é uma média sobre a distribuição de energia dos sítios e, além disso, foi utilizado  $\sum_{k=1}^n O_k \sim n \langle O_k \rangle$  ( $n \rightarrow \infty$ ). O valor de  $a_1$  produz as seguintes expressões para  $a_n$  e  $b_n$

$$a_n = \frac{i}{R_n z_n^2} \left( \frac{\langle z_k^2 \rangle}{\langle R_k^{-1} z_k^{-2} \rangle} \right)^{1/2}, \quad b_n \sim -\frac{1}{2} \frac{R_1 z_1^2}{R_n z_n^2} \quad (n \rightarrow \infty). \quad (4.37)$$

O valor de  $b_1 = -1/2$  foi fixado de modo a  $b_n$  convergir para  $b_n^{\text{ord}} = -1/2$  na ausência de desordem. No caso ordenado  $z_k$  é constante e  $R_k = 1$  e o limite  $a_n^{\text{ord}} = -i$  é correto (ver cálculo no Apêndice).

O expoente complexo de Lyapunov é definido como [60, 61]

$$\gamma = \gamma_R + i \gamma_I = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \log(r_n), \quad (4.38)$$

onde  $\gamma_R^{-1}$  é o comprimento de localização do autovetor associado ao autovalor  $-\epsilon^2$  e  $\gamma_I$  é a densidade de estados (integrada) entre  $-\epsilon^2$  a 0. Levando a expansão de  $r_n$  em (4.38) produz

$$\gamma = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left[ a_n \epsilon + \left( b_n - \frac{a_n^2}{2} \right) \epsilon^2 \right], \quad (4.39)$$

$$= i \epsilon \sqrt{\langle z_k^2 \rangle \langle R_k^{-1} z_k^{-2} \rangle} + \frac{\epsilon^2}{2} \left[ \frac{\langle R_k^{-2} z_k^{-4} \rangle \langle z_k^2 \rangle}{\langle R_k^{-1} z_k^{-2} \rangle} - \frac{\langle R_k^{-1} z_k^{-2} \rangle}{R_1^{-1} z_1^{-2}} \right]. \quad (4.40)$$

A dependência com  $N$ , na expressão acima, se manifesta apenas através de  $\epsilon \sim 1/N$ . Dessa forma, nota-se que os autovetores próximos a  $\lambda_{\text{eq}}$  são estendidos, uma vez que o comprimento de localização é  $(\gamma_R^{-1}) \sim \epsilon^{-2} \sim N^2$ . Isto implica que

o tempo de relaxação é universal para qualquer nível de desordem energética, pois o autovetor de relaxação a esquerda de  $\mathbf{W}$  tem sobreposição com qualquer condição inicial  $\mathbf{P}(0)$ . Nota-se que a extensividade do autovetor de  $\mathbf{S}$  implica na extensividade dos autovetores a esquerda e a direita de  $\mathbf{W}$ .

A densidade de estados próximo a  $\lambda_{\text{eq}}$  é (usando  $\epsilon = \sqrt{|\lambda|}$ )

$$g(\lambda) \sim \frac{1}{2\pi} \frac{\sqrt{\langle z_k^2 \rangle \langle R_k^{-1} z_k^{-2} \rangle}}{\sqrt{|\lambda|}}, \quad (\lambda \rightarrow 0), \quad (4.41)$$

onde um fator numérico foi introduzido para tornar a expressão correta no limite ordenado. Nota-se que a forma da DOS na presença de desordem energética mantém a forma da DOS do caso ordenado,  $g(\lambda) \sim |\lambda|^{-1/2}$ . Este resultado foi antecipado numericamente na Figura 4.1 (veja comentário no topo da Pag. 63).

A densidade de estados (4.41) fornece, em termos gerais, o número de estados (por unidade de  $\omega_0$ ) entre  $-\epsilon^2$  e 0. A igualdade  $1/N = g(\lambda)$  fornece uma estimativa para o autovalor de relaxação

$$\lambda_{\text{rel}} = -\frac{4\pi^2}{N^2 \langle z_k^2 \rangle \langle R_k^{-1} z_k^{-2} \rangle}, \quad (4.42)$$

onde um fator numérico foi introduzido para tornar a expressão correta no limite ordenado.

O inverso do autovalor de relaxação é o tempo de relaxação,

$$\tau_{\text{rel}} = \frac{N^2 \langle z_k^2 \rangle \langle R_k^{-1} z_k^{-2} \rangle}{4\pi^2}. \quad (4.43)$$

As equações (4.41), (4.42) e (4.43) constituem o resultado central do problema do tempo de relaxação. Em uma dimensão espacial, é possível prever, para qualquer distribuição de energia dos sítios e para qualquer taxa de *hopping* entre primeiros vizinhos, como a DOS próxima ao autovalor de equilíbrio, o autovalor

#### 4. Resultados e Discussão

de relaxação e o tempo de relaxação são afetados pela desordem energética.

O tempo de relaxação para o caso desordenado possui a mesma dependência quadrática com o número de sítios que o caso ordenado. O efeito da desordem energética em  $\tau_{\text{rel}}$  manifesta-se nas duas médias,

$$\langle z_k^2 \rangle = \int p(\varepsilon_k) \exp(-\varepsilon_k/k_B T) d\varepsilon_k, \quad (4.44)$$

$$\langle R_k^{-1} z_k^{-2} \rangle = \int \int p(\varepsilon_k) p(\varepsilon_{k+1}) \exp(\varepsilon_k/k_B T) w_{k \rightarrow k+1} d\varepsilon_k d\varepsilon_{k+1}, \quad (4.45)$$

e que podem ser calculadas facilmente fixando-se a distribuição de energia,  $p(\varepsilon)$ , e as taxas de *hopping*,  $w_{k \rightarrow k+1}$ . Em sistemas moleculares desordenados é frequente o uso da distribuição Gaussiana, Eq. (3.15), e exponencial, Eq. (3.16), assim como as taxas de *hopping* simétricas, Eq. (3.17), e de Miller-Abrahams, Eq. (3.18).

A tabela 4.1 exibe o tempo de relaxação para quatro situações distintas de um sistema molecular desordenado em 1D. O símbolo adimensional de desordem efetiva  $s$  é utilizado tanto para a distribuição Gaussiana,  $s = \sigma/k_B T$ , quanto para a distribuição exponencial,  $s = \varepsilon_0/k_B T$ . Nota-se que para  $s > 1$  algumas médias tornam-se singulares para a distribuição exponencial, em particular,  $\langle z_k^2 \rangle = \langle e^{-\varepsilon_k/k_B T} \rangle = (1 - s)^{-1}$ . Grandes valores de  $s$  correspondem, fisicamente, a baixas temperaturas ou alta desordem. Nessas circunstâncias, a distribuição exponencial deveria ser utilizada apenas em equações mestras que possuem a distribuição de Fermi,  $f(\varepsilon_n) = [\exp(\beta(\varepsilon_n - \mu)) + 1]^{-1}$ , como solução de equilíbrio, que não é o caso da equação mestra *linear* adotada neste trabalho, Eq. (3.6), que possui a distribuição de Boltzmann como solução de equilíbrio. A função erro complementar é definida como  $\text{erfc}(x) = 2\pi^{-1/2} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$ .

O efeito da desordem sobre  $\tau_{\text{rel}}$  é dramático. Uma desordem típica (no caso de



distrib.	taxa	$\tau_{\text{rel}} [N^2 w_0^{-1}/4\pi^2]$
Gaussiana	simétrica	$\exp(3s^2/4)$
	Miller-Abrahams	$\exp(s^2) \operatorname{erfc}(-s/2)$
exponencial	simétrica	$(1-s)^{-1}(1+s/2)^{-2}$
	Miller-Abrahams	$(1-s)^{-1}(1+s/2)^{-1}$

Tabela 4.1.: Tempo de relaxação para uma cadeia linear contendo  $N$  sítios e com taxas de *hopping* entre primeiros vizinhos. O parâmetro  $s$  corresponde tanto à distribuição Gaussiana,  $s = \sigma/k_B T$ , quanto a distribuição exponencial,  $s = \varepsilon_0/k_B T$  ( $s < 1$ ). Em todos os casos  $\tau_{\text{rel}}$  cresce com o quadrado do número de sítios (como no caso ordenado) e com a desordem.

sistemas moleculares desordenados) com  $s = 4$  e distribuição Gaussiana aumenta o tempo de relaxação em relação a  $\tau_{\text{rel}}^{\text{ord}}$  por um fator de  $10^5$  para a taxa simétrica e por um fator de  $10^7$  para a taxa de Miller-Abrahams. Para a distribuição exponencial o efeito da desordem é ainda mais dramático. O tempo de relaxação diverge com o aumento da desordem ( $s \rightarrow 1$ ) para ambas as taxas, pois o autovalor de relaxação,  $\lambda_{\text{rel}}$ , é nulo nesse limite. Como contraste, na distribuição Gaussiana  $\lambda_{\text{rel}}$  se aproxima de zero mas nunca chega a anular-se com o aumento da desordem.

### Cálculo numérico de $\tau_{\text{rel}}$ : caso 1D

O tempo de relaxação (o inverso do autovalor de relaxação),  $\tau_{\text{rel}} = |\lambda_{\text{rel}}^{-1}|$ , pode ser obtido através da diagonalização numérica da matriz  $W$ . O cálculo numérico do tempo de relaxação é essencial pois permite uma comparação direta com a expressão analítica (4.43). A Figura 4.7 contém os resultados em 1D para o caso da distribuição Gaussiana com taxas simétricas e de Miller-Abrahams. O acordo quantitativo com o cálculo perturbativo é excelente, mesmo para o sistema com  $N = 100$  sítios. Como discutido no início da seção, a determinação numérica

#### 4. Resultados e Discussão

de  $\tau_{\text{rel}}$  é bastante complexa, devido aos aspectos relativos à precisão e lenta convergência dos métodos numéricos, especialmente para grandes valores de  $s$  e  $N$ . A dispersão nos valores numéricos de  $\tau_{\text{rel}}$  pode ser analisada através das barras de erro, que correspondem ao desvio padrão para as diferentes realizações da desordem. A dispersão nos dados é mais acentuada para grandes valores de  $s$  e pequenos valores de  $N$ . Para minimizar esses efeitos é necessário tomar médias sobre várias realizações da desordem. Enfatiza-se que as barras de erro levam em conta apenas a flutuação com a realização da desordem, elas assumem precisão numérica absoluta. Na verdade, o valor de  $\lambda_{\text{rel}}$  é limitado pela precisão dos cálculos durante a diagonalização numérica, que introduzem uma barra de erro adicional, difícil de ser estimada.

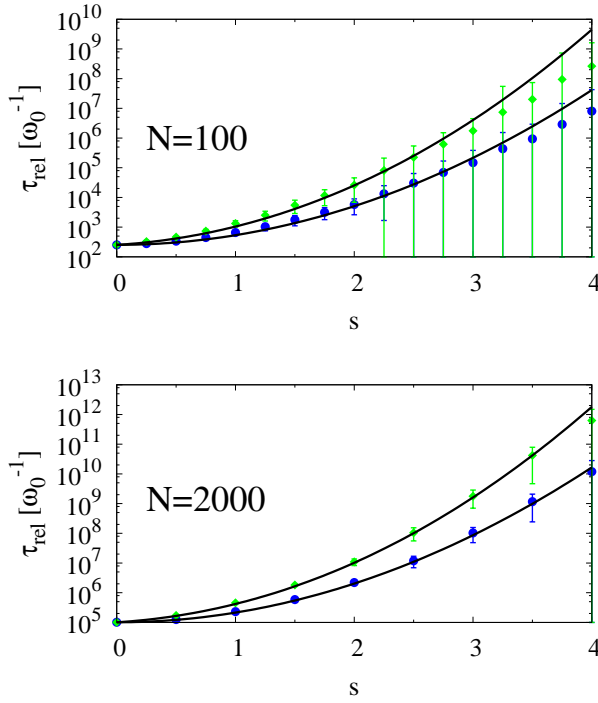


Figura 4.7.: Tempo de relaxação numérico,  $\tau_{rel} = |\lambda_{rel}^{-1}|$ , para uma cadeia linear com condições periódicas de contorno. Distribuição Gaussiana,  $s = \sigma/k_B T$ , taxas simétricas (pontos azuis), e de Miller-Abrahams (pontos verdes), para diferentes níveis de desordem e número de sítios. A linha contínua representa a expressão analítica de  $\tau_{rel}$  obtida através do cálculo perturbativo. Os pontos numéricos correspondem a uma média sobre 5.000 realizações da desordem para o sistema com  $N = 100$  sítios e uma média sobre 1.000 realizações para o sistema com  $N = 2.000$  sítios. O acordo quantitativo é excelente, mesmo para  $N = 100$  sítios, tendo em vista as limitações de precisão do cálculo numérico, bastante evidentes para  $s = 4$ . As barras de erro correspondem ao desvio padrão. Nota-se uma dispersão acentuada nos dados numéricos para  $N = 100$  sítios.

Para encerrar a discussão do caso 1D, a Figura 4.8 ilustra a natureza estendida

#### 4. Resultados e Discussão

dos dois autovetores a esquerda de  $W$  com autovalores mais próximos de  $\lambda_{eq}$ , para uma cadeia linear com 1.000 sítios, distribuição Gaussiana de energia e taxas de *hopping* simétricas entre primeiros vizinhos.

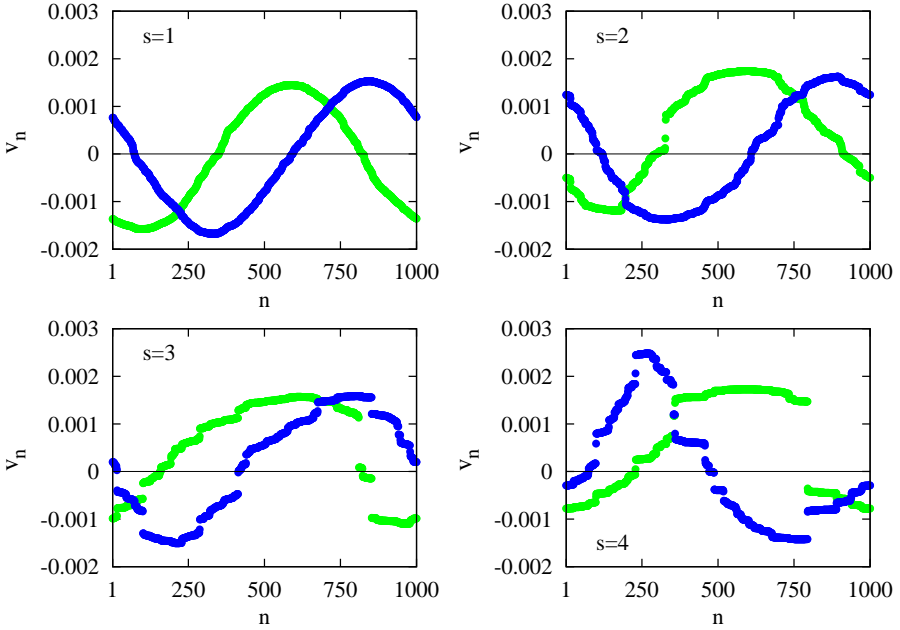


Figura 4.8.: Os dois autovetores a esquerda da matriz de taxas  $W$  com autovalores mais próximos de  $\lambda_{eq} = 0$ . Autovalor de relaxação (pontos verdes) e autovalor seguinte (pontos azuis). Cadeia linear com 1.000 sítios, distribuição Gaussiana de energia,  $s = \sigma/k_B T$ , taxas de *hopping* simétricas entre primeiros vizinhos e condições periódicas de contorno. Os autovetores a esquerda são estendidos para todos os níveis de desordem considerados e, portanto, o tempo de relaxação é universal, ou seja, ele não depende da condição inicial. Esse resultado foi previsto analiticamente através do expoente de Lyapunov  $(\gamma_R^{-1}) \sim \epsilon^{-2} \sim N^2$ .

Os autovetores a esquerda são estendidos mesmo para  $s = 4$  e, portanto, qualquer distribuição inicial fora do equilíbrio  $\mathbf{P}(0)$ , veja Eq. (3.13), irá relaxar

com a mesma taxa. Os autovalores de relaxação (correspondentes aos pontos verdes) são:  $-1.67 \times 10^{-5}$  ( $s = 1$ ),  $-1.22 \times 10^{-6}$  ( $s = 2$ ),  $-3.70 \times 10^{-8}$  ( $s = 3$ ) e  $-7.61 \times 10^{-10}$  ( $s = 4$ ). A Eq. (4.42) prevê os seguintes valores  $-1.86 \times 10^{-5}$  ( $s = 1$ ),  $-1.97 \times 10^{-6}$  ( $s = 2$ ),  $-4.62 \times 10^{-8}$  ( $s = 3$ ) e  $-2.43 \times 10^{-10}$  ( $s = 4$ ). O acordo quantitativo é razoável tendo em vista o pequeno valor de  $N$ , além do fato de que o resultado numérico corresponde a uma realização particular da desordem.

Nota-se de passagem que, para baixos níveis da desordem, os autovetores de relaxação são bem aproximados por (veja Figura 4.8)  $z_n^L = \cos(2\pi n/N + \phi)$ ,  $z_n^R = e^{-\varepsilon_n/k_B T} \cos(2\pi n/N + \phi)$ , além disso, a desordem remove a degenerescência do autovalor de relaxação presente no caso ordenado.

### Cálculo Numérico de $\tau_{\text{rel}}$ : casos 2D e 3D

O método perturbativo adotado para o cálculo do tempo de relaxação está restrito a 1D. No entanto, é possível calcular a dependência de  $\tau_{\text{rel}}$  com o número de sítios,  $N$ , e com a desordem,  $s$ , através da diagonalização numérica, e não há nenhum motivo especial para que esses tempos tenham a mesma dependência funcional com  $s$  e  $N$  que no caso 1D.

#### 4. Resultados e Discussão

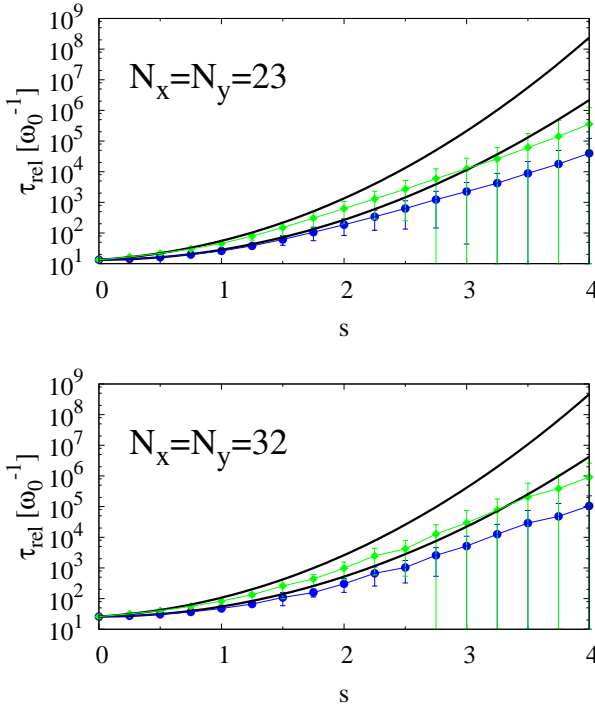


Figura 4.9.: Tempo de relaxação numérico para uma sistema 2D com distribuição Gaussiana,  $s = \sigma/k_B T$ , taxa simétrica (pontos azuis), e taxa de Miller-Abrahams (pontos verdes) para diferentes níveis de desordem e número de sítios. A linha preta representa a expressão analítica de  $\tau_{\text{rel}}^{1D}$ , Eq. (4.43), obtida para um sistema 1D com  $N \rightarrow (N_x N_y)^{1/2}$ . O acordo quantitativo é excelente para pequenos valores de  $s$  e melhora com o aumento do número total de sítios. A dispersão nos dados numéricos é bastante acentuada para  $s > 2$ . Os pontos numéricos correspondem a uma média sobre 5.000 realizações da desordem para  $N_x = N_y = 23$  e uma média sobre 1.000 realizações da desordem para  $N_x = N_y = 32$ .

No entanto, não é isso que os resultados numéricos indicam pelo menos para pequenos níveis de desordem. A dependência numérica de  $\tau_{\text{rel}}^{2D}$  em  $s$  está ilustrada

na Figura 4.9 para um sistema com desordem Gaussiana e condições periódicas de contorno. O acordo quantitativo entre a curva numérica  $\tau_{\text{rel}}^{2\text{D}}$  e a curva analítica  $\tau_{\text{rel}}^{1\text{D}}$  (que corresponde a expressão (4.43) com  $N \rightarrow (N_x N_y)^{1/2}$ ) é excelente, pelo menos para pequenos valores de  $s$ . Em 2D o efeito da desordem energética e do número de sítios é bastante dramático na dispersão numérica de  $\tau_{\text{rel}}$ . O desacordo entre os tempos de relaxação em 1D e 2D para  $s \gtrsim 2.0$  (taxa simétrica) é atribuído à precisão numérica no cálculo do autovalor de relaxação.

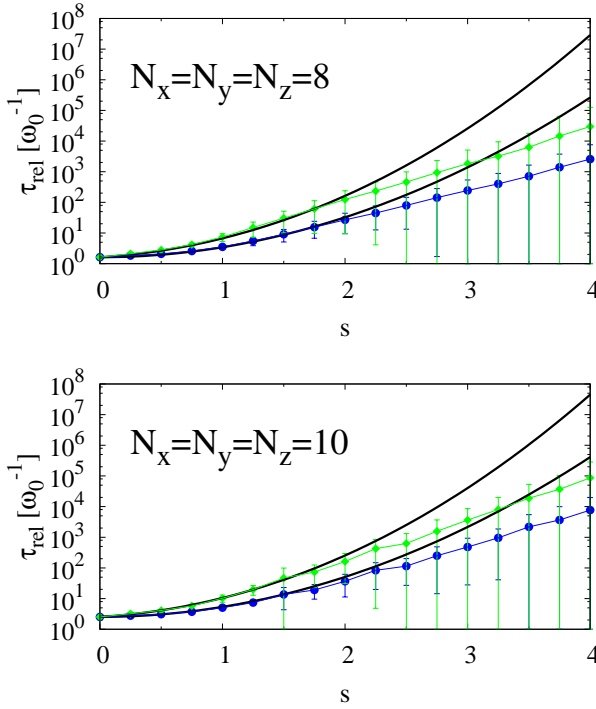


Figura 4.10.: Tempo de relaxação numérico para uma sistema 3D com distribuição Gaussiana,  $s = \sigma/k_B T$ , taxa simétrica (pontos azuis), e taxa de Miller-Abrahams (pontos verdes) para diferentes níveis de desordem e número de sítios. A linha preta representa a expressão analítica de  $\tau_{\text{rel}}^{1D}$ , Eq. (4.43), obtida para um sistema 1D com  $N \rightarrow (N_x N_y N_z)^{1/3}$ . O acordo quantitativo é excelente para pequenos valores de  $s$  e melhora com o aumento do número total de sítios. Os pontos numéricos correspondem a uma média sobre 5.000 realizações da desordem para  $N_x = N_y = N_z = 8$  e uma média sobre 1.000 realizações da desordem para  $N_x = N_y = N_z = 10$ .



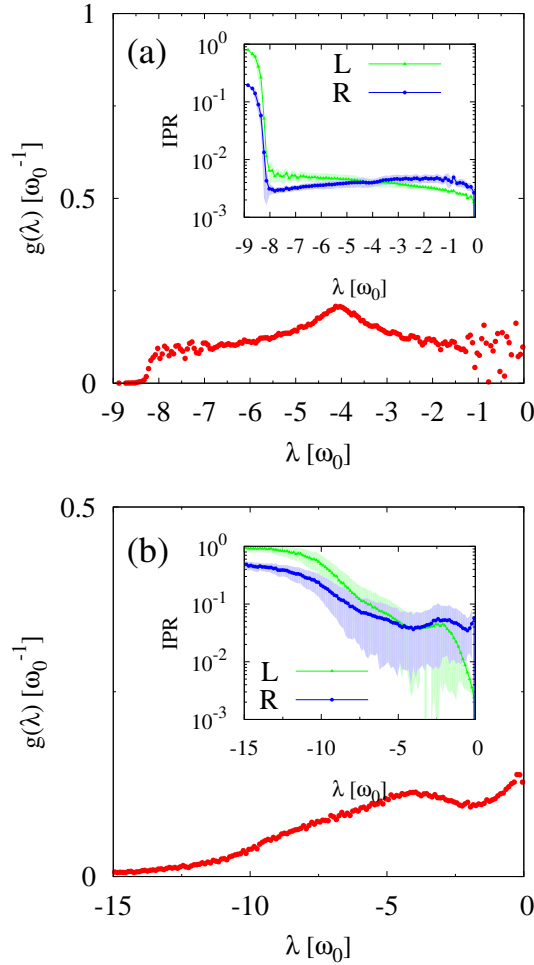


Figura 4.11.: DOS numérica (normalizada) de uma rede quadrada com  $N_x = N_y = 32$  (distribuição Gaussiana e taxas de *hopping* simétricas entre primeiros vizinhos). Painel (a)  $s = \sigma/k_B T = 0.3$  e painel (b)  $s = 1$ . O IPR dos autovetores a esquerda (L) e a direita (R) da matriz  $W$  são exibidos nos quadros internos. A DOS do sistema fracamente desordenado ( $s = 0.3$ ) é similar a DOS de um sistema ordenado ( $s = 0$ ), e possui uma banda que se estende aproximadamente entre  $-8\omega_0$  e 0 (veja a DOS do modelo de Anderson, Pag. 42). Os pontos numéricos correspondem a uma média sobre 100 realizações da desordem. O desvio padrão dos IPRs está representado pelas regiões sombreadas.

#### 4. Resultados e Discussão

O tempo de relaxação em 3D, Figura 4.10, parece manter a mesma dependência funcional com  $s$  do caso 1D (pelo menos para pequenos níveis de desordem), e a dependência com o número total de sítios é dada por  $N \rightarrow (N_x N_y N_z)^{1/3}$ . O fato da dimensão espacial não afetar a dependência do tempo de relaxação com a desordem energética é um resultado importante e seu mecanismo exato foge a nossa compreensão.

Para o caso 2D, o efeito da desordem energética no espectro e nos autovetores da matriz  $W$  é similar ao caso 1D (ver Figura 4.11). A desordem promove o surgimento de uma cauda na borda esquerda da densidade de estados (que aumenta rapidamente com o aumento da desordem), que tende a um valor constante ao invés de decair exponencialmente como no caso 1D (ver Eq. (4.27)). Essa é uma marca registrada da DOS de um sistema *tight-binding* em 2D na ausência de desordem (ver Figura 2.3). Além disso, os autovetores de  $W$  são localizados na borda esquerda do espectro, e permanecem estendidos, mesmo com o aumento de  $s$ , na borda direita da DOS próximo ao autovetor de equilíbrio.

## 5. Conclusões e Perspectivas Futuras

Esta Tese está relacionada ao estudo teórico do tempo de relaxação,  $\tau_{\text{rel}}$ , que é uma quantidade central no processo de relaxação térmica em sistemas moleculares desordenados, onde o transporte de carga ocorre através do processo de *hopping* ativado termicamente. O tempo de relaxação é o tempo característico que uma excitação inicial qualquer leva para atingir o equilíbrio termodinâmico. A dependência de  $\tau_{\text{rel}}$  com a desordem energética e com o número de sítios foi obtida analiticamente, em uma dimensão, para qualquer distribuição de energia e para qualquer taxa de *hopping*. O caráter estendido do autovetor de relaxação implica que o tempo de relaxação é universal, isto é, independente da condição inicial. A expressão analítica para  $\tau_{\text{rel}}$  é uma contribuição importante visto a predominância de simulações numéricas de sistemas específicos (tipicamente distribuição Gaussiana e taxa de Miller-Abrahams) e restritas a sistemas pequenos. A análise numérica do tempo de relaxação é praticamente inacessível em situações envolvendo sistemas mais robustos, visto a dependência quadrática de  $\tau_{\text{rel}}$  com o número de sítios. Em sistemas bidimensionais e tridimensionais, as simulações numéricas mostram que a dependência funcional do tempo de relaxação com a desordem efetiva  $s$  é a mesma para o caso 1D, pelo menos para  $s < 2$ . As dependências de  $\tau_{\text{rel}}^{2D}$  e  $\tau_{\text{rel}}^{3D}$  com o número de sítios são obtidas através do mapeamento,  $N \rightarrow (N_x N_y)^{1/2}$ , para o sistema 2D, e  $N \rightarrow (N_x N_y N_z)^{1/3}$ , para o sistema 3D. Ainda que os cálculos analíticos tenham assumido a aproximação de

## 5. Conclusões e Perspectivas Futuras

*hopping* entre sítios primeiros vizinhos, o método pode ser facilmente estendido para casos onde o transporte envolvendo transições entre sítios mais distantes seja importante.

Resumidamente, os efeitos da desordem energética na DOS em 1D são:

1. promover o surgimento de uma cauda na borda esquerda da DOS; na borda direita a DOS mantém a forma do caso ordenado,  $g(\lambda) \sim |\lambda|^{-1/2}$ ;
2. a desordem localiza os autovetores, especialmente os situados na borda esquerda da DOS, os autovetores na borda direita da DOS ( $\lambda \sim 0$ ) permanecem estendidos para qualquer nível de desordem.

A literatura não dispõe de muitos exemplos de modelos de localização de Anderson com desordem diagonal correlacionada [25]. A constatação de que esses modelos possuem autovetores que permanecem estendidos, mesmo em uma dimensão, em qualquer nível de desordem foi de suma importância na década de 90. Acreditamos que a demonstração realizada nesta Tese de que qualquer modelo de *hopping* com taxas que obedecem o princípio do balanço detalhado é um exemplo de modelo de Anderson com desordem diagonal correlacionada, é uma contribuição relevante para conectar dois campos de pesquisa aparentemente distintos, ou seja, localização de Anderson e relaxação térmica.

Como perspectiva futura, pretendemos aplicar o método descrito nesta Tese para estudar a relaxação vibracional de moléculas lineares, ou seja, a relaxação para o equilíbrio de um estado vibracional inicial em uma cadeia acoplada a um banho térmico. O *banho térmico* seriam colisões aleatórias nos íons da cadeia (causadas pelas moléculas do solvente) e os termos anarmônicos do Hamiltoniano vibracional. A dinâmica de relaxação pode ser fornecida por uma equação mestra para a probabilidade de ocupação de cada modo vibracional. Pode-se imaginar

o sistema como uma rede 1D (ordenada ou desordenada), com *mol*as entre os átomos (com vibrações longitudinais). As colisões e os termos anarmônicos serão introduzidos através de taxas de transição aleatórias.

### **Persistência e extinção em ambientes agressivos e flutuantes com aplicações em biologia e ecologia.**

Durante a minha estadia na Itália com o grupo do Prof. Amos Maritan, estudei uma aplicação de Localização de Anderson para a dinâmica de populações em sistemas agressivos e flutuantes. Esta pesquisa está diretamente relacionada com a área de sistemas complexos, com aplicações em biologia e ecologia. Nesse trabalho (artigo em fase de finalização) investigamos o efeito de um ambiente agressivo (*harsh*) e flutuante (desordenado) para a sobrevivência ou extinção de uma espécie. Trata-se de um modelo de dinâmica de populações cuja equação dinâmica é fornecida pela Equação de Fisher, que pode ser mapeada em uma equação de Schrödinger em tempo imaginário.

Analizamos numericamente o efeito da desordem espacial na disponibilidade de alimento para a persistência (ou sobrevivência) de uma espécie. O mecanismo de persistência é devido à formação de ilhas (oásis) onde a disponibilidade de alimento é suficiente para manter a vida. Analisamos a dependência do tamanho das ilhas em função do coeficiente de difusão das espécies e também da taxa de crescimento (growth rate). Este trabalho está em fase de finalização e por esse motivo não foi inserido no texto principal da Tese.



## Referências Bibliográficas

- [1] C. W. Gardiner, Handbook of Stochastic Methods (Springer Series in Synergetics, Berlin, 2003).
- [2] M. Grünewald and B. Movaghar, J. Phys. Condens. Matter **1**, 2521 (1989).
- [3] J. Clark, Carlos Silva, R. H. Friend and F. C. Spano, Phys. Rev. Lett. **98**, 206406 (2007).
- [4] L. Mazza, L. Fontanesi and G. C. La Rocca, Phys. Rev. B **80**, 235314 (2009).
- [5] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid State Physics (Thomson Learning, 1976).
- [6] H. Bässler, Phys. Status Solidi (b) **107**, 9 (1981).
- [7] H. Bässler, Phys. Status Solidi (b) **175**, 15 (1993).
- [8] Y. N. Gartstein and E. M. Conwell, Chem. Phys. Lett. **245**, 351 (1995).
- [9] W. F. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P. A. Bobbert, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw and M. A. J. Michels, Phys. Rev. Lett. **94** 206601 (2005).
- [10] K. Hannewald and P. A. Bobbert, Appl. Phys. Lett. **85**, 1535 (2004).
- [11] D. L. Cheung and A. Troisi, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 5941 (2008).

- [12] T. Vehoff, B. Baumeier, A. Troisi and D. Andrienko, J. Am. Chem. Soc. **132**, 11702 (2010).
- [13] T. Kreouzis, D. Poplavskyy, S. M. Tuladhar, M. Campoy-Quiles, J. Nelson, A. J. Campbell and D. D. C. Bradley, Phys. Rev. B **73**, 235201 (2006).
- [14] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey and J. L. Brédas, Chem. Rev. **107**, 926 (2007).
- [15] P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
- [16] 50 Years of Anderson Localization, Edited by Elihu Abrahams (World Scientific, Singapore, 2010).
- [17] Ad Lagendijk, Bart van Tiggelen and Diederik S. Wiersma, Physics Today **62** (August) (8), 24 (2009).
- [18] D. J. Thouless, Physics Reports **13**, 93 (1974).
- [19] B. Kramer and A. MacKinnon, Rep. Prog. Phys. **56**, 1469 (1993).
- [20] Physics Nobel Prize. Disponível no site:  
*[http : //www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1977/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1977/)*
- [21] K. E. Khor and P. V. Smith, J. Phys. C **4**, 2029 (1971).
- [22] J. T. Edwards and D. J. Thouless, J. Phys. C **5**, 807 (1972).
- [23] D. C. Licciardello and E. N. Economou, Phys. Rev. B **11**, 3697 (1975).
- [24] U. C. Täuber, Critical Dynamics: A Field Theory Approach to Equilibrium and Non-Equilibrium Scaling Behavior (Cambridge University Press, New York, 2014).



- [25] D. H. Dunlap, H-L. Wu and P. W. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 88 (1990).
- [26] J. C. Flores and M. Hilke, *J. Phys. A: Math. Gen.* **26**, L1255 (1993).
- [27] C. Monthus and T. Garel, *J. Stat. Mech.* P12017 (2009).
- [28] C. Monthus and T. Garel, *Phys. Rev. B* **89**, 014408 (2014).
- [29] R. Kühn, *Europhys. Lett.* **109**, 60003 (2015).
- [30] A. Amir, Y. Oreg and Y. Imry, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 126403 (2009).
- [31] Rodrigo P. Rocha and José A. Freire. *J. Chem. Phys.* **142**, 204109 (2015).
- [32] P. Drude, *Annalen der Physik* **1**, 566 (1900); P. Drude, *Annalen der Physik* **3**, 369 (1900).
- [33] F. Bloch, *Z. Physik* **52**, 555 (1928).
- [34] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 2006).
- [35] P. Markoš, *Acta Physica Slovaca* **56**, 561 (2006).
- [36] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello and T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673 (1979).
- [37] J. M. Ziman, *J. Phys. C* **2**, 1230 (1969).
- [38] N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1 (1968).
- [39] I. M. Lifshitz, *Soviet Physics Uspekhi* **7**, 549 (1965).
- [40] M. Cutler and N. F. Mott, *Phys. Rev.* **181**, 181 (1969).
- [41] N. F. Mott and E. A. Davis, *Phil. Magazine*, 17:150, 1269 (1968).

- [42] N. F. Mott, Phil. Magazine, 19:160, 835 (1969).
- [43] E. A. Davis and N. F. Mott, Phil. Magazine, 22:179, 0903 (1970).
- [44] N. F. Mott, Phil. Magazine, 22:175, 7 (1970).
- [45] R. J. Bell and P. Dean, Discussions of the Faraday Society **50**, 55 (1970).
- [46] J. T. Edwards and D. J. Thouless, J. Phys. C **5**, 807 (1972).
- [47] T. G. Kovács and F. Pittler, Phys. Rev. Lett. **105**, 192001 (2010).
- [48] S. Johri and R. N. Bhatt, Phys. Rev. Lett. **109**, 076402 (2012).
- [49] A. Khodja, H. Niemeyer and J. Gemmer, Phys. Rev. E **87**, 052133 (2013).
- [50] F. Slanina, Eur. Phys. J. B **85**, 361 (2012).
- [51] T. Tomé e M. J. de Oliveira, Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade (Edusp, São Paulo, 2014).
- [52] N. G. van Kampem, Stochastic Processes in Physics and Chemistry (North-Holland, Amsterdam, 1981).
- [53] N. Tessler, Y. Preezant, N. Rappaport and Y. Roichman, Adv. Mater. **21**, 2741 (2009).
- [54] M. Mesta, C. Schaefer, J. de Groot, J. Cottaar, R. Coehoorn and P. A. Bobbert, Phys. Rev. B **88**, 174204 (2013).
- [55] J. O. Oelerich, D. Huemmer and S. D. Baranovskii, Phys. Rev. Lett. **108**, 226403 (2012).
- [56] G. Horowitz, M. E. Hajlaoui and R. Hajlaoui, J. Appl. Phys. **87**, 4456 (2000).

- [57] A. Miller and E. Abrahams, Phys. Rev. **120**, 745 (1960).
- [58] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney and D. Sorensen, LAPACK Users' Guide, Third Edition, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, (1999).
- [59] J. E. Gubernatis and T. E. Booth, Journal of Computational Physics **227**, 8508 (2008).
- [60] B. Simon and M. Taylor, Commun. Math. Phys. **101**, 1 (1985).
- [61] A. Bovier, J. Phys. A: Math. Gen. **25**, 1021 (1992).



## **Apêndice**



## A. Simetrização da matriz estocástica $W$

A versão simétrica da matriz estocástica  $W$  apresentada no Capítulo 4 é consequência de duas propriedades da equação mestra, Eq. (3.6), a saber: (i) existência de um autovalor nulo, e (ii) princípio do balanço detalhado para as taxas de *hopping*. O autovalor nulo,  $\lambda_{\text{eq}} = 0$ , é consequência trivial de  $\sum_i W_{ij} = \sum_i (w_{j \rightarrow i} - \delta_{ij} \sum_k w_{i \rightarrow k}) = 0$  (ver Eq. (3.7)).

Para perceber o papel do princípio do balanço detalhado na simetrização de  $W$ , como discutido nesta Tese (ver Pag. 57), avalia-se as equações de autovalores a esquerda, Eq. (3.9), e a direita, Eq. (3.10), para o autovalor  $\lambda_{\text{eq}} = 0$ ,

$$\sum_j \left( w_{i \rightarrow j} (z_{\text{eq}}^R)_i - w_{j \rightarrow i} (z_{\text{eq}}^R)_j \right) = 0, \quad (\text{A.1})$$

$$\sum_j w_{i \rightarrow j} \left( (z_{\text{eq}}^L)_j - (z_{\text{eq}}^L)_i \right) = 0. \quad (\text{A.2})$$

A expressão (A.2) implica em  $(z_{\text{eq}}^L)_i = (z_{\text{eq}}^L)_j$ . A expressão (A.1) implica em  $w_{i \rightarrow j} (z_{\text{eq}}^R)_i = w_{j \rightarrow i} (z_{\text{eq}}^R)_j$ , que é uma manifestação do princípio do balanço detalhado. A condição de normalização dos autovetores de equilíbrio,  $\sum_i (z_{\text{eq}}^R)_i (z_{\text{eq}}^L)_i = 1$ , leva a

$$(z_{\text{eq}}^R)_j = \left( \sum_i \frac{w_{j \rightarrow i}}{w_{i \rightarrow j}} \right)^{-1}. \quad (\text{A.3})$$

Considere, como exemplo particular, a taxa de *hopping* simétrica  $w_{i \rightarrow j} = \exp[(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/2k_B T]$ . Segundo a expressão (A.3), o autovetor de equilíbrio tem componente

### A. Simetrização da matriz estocástica $W$

dada por  $(z_{\text{eq}}^R)_i = \exp[-\varepsilon_i/k_B T]/Z$ , que é justamente a distribuição de Boltzmann.

As duas propriedades discutidas acima, (i) e (ii), permitem construir uma matriz simétrica com os mesmos autovalores de  $W$  [1, 24]:

$$S_{ij} = W_{ij} \sqrt{\frac{(z_{\text{eq}}^R)_i}{(z_{\text{eq}}^R)_j}}. \quad (\text{A.4})$$



## B. Aproximação VCA para uma cadeia linear

A primeira aproximação para a distribuição de autovalores e autovetores da matriz  $W$  é a aproximação VCA (*Virtual Crystal Approximation*) que simplesmente aproxima os autovalores e autovetores da matriz estocástica pelos correspondentes de sua média, ou seja,

$$\langle W \rangle \cdot \mathbf{z}_\lambda^R = \lambda \mathbf{z}_\lambda^R, \quad (\text{B.1})$$

$$\mathbf{z}_\lambda^L \cdot \langle W \rangle = \lambda \mathbf{z}_\lambda^L, \quad (\text{B.2})$$

onde  $\langle W \rangle$  é a média da matriz das taxas (sobre a distribuição das energias),  $\mathbf{z}_\lambda^R$  é o autovetor a direita,  $\mathbf{z}_\lambda^L$  é o autovetor a esquerda e  $\lambda$  é o autovalor associado.

Considere o caso particular discutido na Figura 4.1 (o cálculo é similar para outros casos), com taxas simétricas, Eq. (3.17), e distribuição Gaussiana de energia, Eq. (3.15). A matriz  $\langle W \rangle$  possui termos do tipo (levando-se em conta que as energias são descorrelacionadas)<sup>1</sup>:

$$\langle w_{j \rightarrow i} \rangle = w_0 \exp(s^2/4). \quad (\text{B.3})$$

O problema de autovalores da matriz  $\langle \mathbf{W} \rangle$ , equações (B.1) e (B.2), é idêntico ao da cadeia *tight-binding* com acoplamento entre primeiros vizinhos do modelo de

---

<sup>1</sup>

$$\langle \exp(\pm \varepsilon / k_B T) \rangle = \exp(s^2/8) \quad (s = \sigma / k_B T)$$

### B. Aproximação VCA para uma cadeia linear

Anderson, Eq. (2.2). Os autovalores de  $\langle \mathbf{W} \rangle$  são:

$$\lambda_k = -2w_0 e^{s^2/4} (1 - \cos(2\pi k/N)), \quad (k = 1, \dots, N), \quad (\text{B.4})$$

com autovetores

$$(z_k^R)_n = \frac{\exp(-i2\pi kn/N)}{\sqrt{N}}, \quad (\text{B.5})$$

e

$$(z_k^R)_n = \frac{\exp(i2\pi kn/N)}{\sqrt{N}}. \quad (\text{B.6})$$

Percebe-se que a matriz  $\langle \mathbf{W} \rangle$  é simétrica, de modo que os autovetores a direita são os transpostos conjugados dos autovetores a esquerda. Verifica-se, facilmente, que os autovetores satisfazem às relações

$$\mathbf{z}_k^L \cdot \mathbf{z}_{k'}^R = \delta_{k,k'}, \quad (\text{B.7})$$

$$\sum_k \mathbf{z}_k^R \mathbf{z}_{k'}^L = \mathbb{I}_{N \times N}, \quad (\text{B.8})$$

que expressam a ortonormalidade e a completeza da base formada pelos autovetores de  $\langle \mathbf{W} \rangle$ . Os autovalores de  $\langle \mathbf{W} \rangle$  são todos reais e negativos, com exceção de um único autovalor nulo correspondente ao autovetor  $\mathbf{z}^L = \mathbf{z}^R = (1, 1, \dots, 1)$ .

Levando em conta as expressões acima para os autovetores de  $\langle \mathbf{W} \rangle$ , é simples mostrar que

$$\text{IPR}_{\text{VCA}}(\lambda_k) = 1/N. \quad (\text{B.9})$$

Trata-se, portanto, de uma banda onde todos os estados são estendidos independentemente do valor de  $\lambda_k$ . Nota-se que os autovalores e autovetores, equações (B.4), (B.5) e (B.6), são funções do *vetor de onda*  $q = 2\pi k/N$ , com  $k = 1, \dots, N$ . No limite de  $N \rightarrow \infty$  (sistema infinito),  $q$  torna-se uma variável contínua defi-

nida no intervalo  $[0, 2\pi]$  ou  $[-\pi, \pi]$ . A densidade de estados é definida a partir da expressão [5]:

$$g(E) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta(E - \lambda_k) \quad (\text{B.10})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \delta(E - \lambda_q) dq \quad (\text{B.11})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \sum_{q^*} \left| \frac{d\lambda(q^*)}{dq} \right|^{-1}, \quad \text{onde } \lambda_{q^*} = E. \quad (\text{B.12})$$

No presente caso, temos:

$$\lambda_q = -2w_0 e^{s^2/4} (1 - \cos(q)), \quad (\text{B.13})$$

e, portanto,

$$g(E) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{-4w_0 \exp(s^2/4)E - E^2}}, \quad (-4w_0 e^{s^2/4} \leq E \leq 0). \quad (\text{B.14})$$

A densidade de estados na aproximação VCA forma uma banda de largura  $B = 4w_0 \exp(s^2/4)$  (que cresce portanto com a desordem energética) e de autovetores estendidos. Na Figura 4.1 (ver Pag. 62) a DOS na aproximação VCA, Eq. (B.14), é ilustrada e o acordo quantitativo é excelente. Observa-se ainda que  $\int g(E) dE = 1$  como deveria ser.

Nota-se que o autovalor de relaxação do caso ordenado,  $\lambda_{\text{rel}}^{\text{ord}}$ , pode ser facilmente obtido a partir da Eq. (B.4), tomando  $s = 0$ , e expandindo o cosseno em série de potências, que resulta em  $\lambda_{\text{rel}}^{\text{ord}} = -4\pi^2/N^2$ . Além disso, a expansão,

B. Aproximação VCA para uma cadeia linear

$r_n = r_n^{\text{eq}}(1 + a_n\epsilon + b_n\epsilon^2)$ , tem como motivação as expressões (B.5) ou (B.6),

$$\begin{aligned} \frac{v_{n+1}^k}{v_n^k} &= e^{(\varepsilon_{n+1}-\varepsilon_n)/2k_B T} e^{-i2\pi k/N} \\ &= e^{(\varepsilon_{n+1}-\varepsilon_n)/2k_B T} \left( 1 - i2\pi k/N - \frac{1}{2}(2\pi k/N)^2 + \cdots + \mathcal{O}(N^{-3}) \right), \end{aligned} \quad (B.15)$$

onde  $z_n^R \propto e^{-\varepsilon_i/2k_B T} v_n$  e  $z_n^L \propto e^{\varepsilon_i/2k_B T} v_n$  são as relações entre os autovetores de W e S. No caso ordenado,  $\varepsilon_n = \varepsilon_{n+1}$ , e fazendo o mapeamento  $\epsilon \rightarrow 2\pi k/N$ , as constantes  $a_n^{\text{ord}} = -i$  e  $b_n^{\text{ord}} = -1/2$  são obtidas.